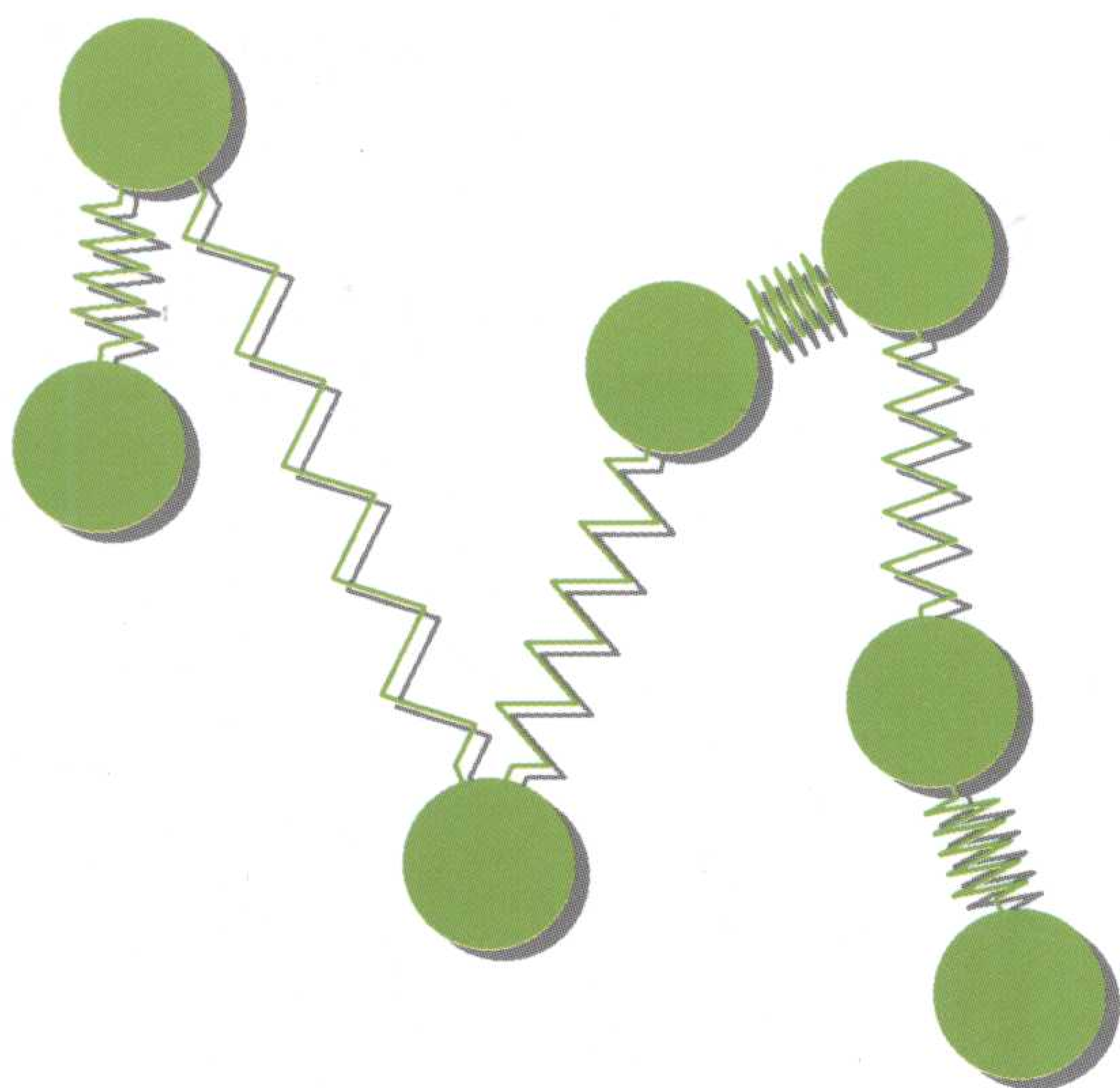
现代化学基础丛书 15

高分子物理学

——理解其结构和性质的基本概念

〔德〕G. 斯特罗伯 著

胡文兵 蒋世春 门永锋 王笃金 译



科学出版社
www.sciencep.com

(O-3257.0101)

现代化学基础丛书 15 高分子物理学——理解其结构和性质的基本概念

科学出版社 ·化学化工分社

电 话：010-64034611

E-mail:chemistry@mail.sciencep.com

销售建议：化学/高分子化学与物理

ISBN 978-7-03-022441-5



定 价：60.00 元

"十一五"国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 15

高分子物理学

——理解其结构和性质的基本概念

科学出版社

北京

图字:01-2008-1068 号

内 容 简 介

高分子物理学是高分子科学的一个关键组成部分。本书以系列讲座的形式介绍了这一材料科学中的重要分支领域，主要着力于基本概念而不是实验技术和理论方法。本书以一个实验科学家多年的研究视角由浅入深地对高分子物理学研究领域中的一些基本概念作了较为生动而详细的介绍，内容涵盖从链构象、高分子溶液、共混物和嵌段共聚物以及半晶态的结构，到力学和介电响应、导电高分子、微观动力学、非线性力学以及变形屈服和断裂等性能。高分子科学研究中常用的散射实验(原理到应用)也在本书附录中作了介绍。

本书可作为化学化工、材料科学和物理学等领域的本科生和研究生相关课程的教材和参考书，也可供有关领域的专家、学者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理学:理解其结构和性质的基本概念/(德)G. 斯特罗伯著;胡文兵等译.—北京:科学出版社，2009
(现代化学基础丛书;15/朱清时主编)
ISBN 978-7-03-022441-5

Ⅰ.高… Ⅱ.①斯… ②胡… Ⅲ.高聚物物理学 Ⅳ.O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 098999 号

责任编辑:袁 琦/责任校对:陈玉凤
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com
铭浩彩色印装有限公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2009 年 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)
2009 年 4 月第一次印刷 印张:25 1/2
印数:1—2 500 字数:485 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈路通〉)

《现代化学基础丛书》编委会

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的诞生日，仅 300 多年中，知识以正反馈效应快速增长；知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域. 化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展在惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

中文版序

这本高分子物理教科书中文版的问世使我感到非常欣慰。十几年来我一直定期参加在中国举行的高分子物理国际研讨会。高分子物理是一个飞速发展的研究领域，在这个材料科学的重要领域，我见证了中国同事的成就。在很多大学中，高分子物理已经成为培养化学、物理及工程学院中高分子专业学生的重要课程。对于年轻的学生而言，如果能有一本母语的教科书伴随着国际流行的英语文献的使用，那将会特别有帮助。我本人从去年在位于成都的四川大学所举办的两个星期的讲习班上也体会到了这一点。为讲习班准备的中文讲稿显然使得学生更加容易理解所讲的内容。本书的翻译工作主要由胡文兵教授、门永锋教授和蒋世春博士承担。他们非常适合承担此项工作——他们三人都是国际上小有影响的科学家，并且他们作为博士研究生或博士后都在弗赖堡工作过，同时他们也参与了本书中收录的部分成果的研究工作。我对他们的努力表示衷心的感谢，并祝愿这本高分子物理学的中文版取得成功。

斯特罗伯

2008年1月于弗赖堡

中文版序(原文)

Das Erscheinen einer chinesischen Ausgabe meines Polymerphysik-Lehrbuches erfüllt mich mit Freude. Seit mehr als zehn Jahren erlebe ich als regelmäßiger Teilnehmer an den "Polymer Physics" Tagungen in China die schnell wachsenden Forschungsaktivitäten und sehe die Erfolge der chinesischen Kollegen in diesem wichtigen Gebiet der Materialwissenschaften. An zahlreichen Universitäten im Land ist die Polymerphysik zu einem wichtigen Teil der Ausbildung von Studenten der Polymerwissenschaften in den Fakultäten für Chemie, Physik und Ingenieurwesen geworden. Insbesonders für jüngere Studierende ist es dabei sicher hilfreich, neben der international verbreiteten englischsprachigen Literatur auch ein Lehrbuch in der Landessprache benutzen zu können. Ich konnte dies im letzten Jahr während eines zweiwöchigen Kurses an der "Sichuan University" in Chengdu auch selbst feststellen. Das zur Verfügung gestellte Manuskript in chinesischer Sprache erleichterte offensichtlich den Zugang zum Verständnis. Die Übersetzung meines Buches wurde von Prof. Hu Wenbing, Prof. Men Yongfeng und Dr. Jiang Shichun vorgenommen. Die Arbeit war hier in besten Händen-alle drei sind international renommierte Wissenschaftler, und sie waren bei ihren Aufenthalten als Doktorand oder Postdoktorand in Freiburg auch an Arbeiten beteiligt, deren Ergebnisse in das Buch aufgenommen wurden. Ich bin ihnen für ihr Engagement außerordentlich dankbar und wünsche der chinesischen Fassung der "Physics of Polymers" nun viel Erfolg.

Freiburg, Januar 2008

G. Strobl

译者前言

高分子物理学是高分子科学的一个重要组成部分。随着石油化工业和高分子材料工业及相关产业的发展，近年来高分子物理科学取得了长足的发展，因此，高分子物理学基础教材也需要得到及时的更新。众所周知，越是贴近科学研究前沿的教材，其陈述就越是应当摆脱经典教科书的口吻。由位于德国弗赖堡的阿尔伯特-路德维希大学物理系的 Strobl 教授撰写的这本高分子物理教材，从一个实验科学家多年的研究视角由浅入深地对高分子物理学研究领域中的一些基本概念作了较为生动而详细的介绍。Strobl 教授是世界著名的高分子物理学家，曾任欧洲物理学会高分子物理分会主席。这本教材以系列讲座的形式介绍了这一高分子科学的重要分支领域，主要着眼于基本概念而不是实验技术和理论方法。本书涵盖从链构象、高分子溶液、共混物和嵌段共聚物以及半晶态的结构，到力学和介电响应、导电高分子、微观动力学、非线性力学以及变形屈服和断裂性能等高分子物理的基本内容。高分子科学研究中常用的小角散射实验也在本书附录中从原理到应用作了较详尽的介绍。本书是作者集三十多年来在高分子物理学研究领域的教学和科研经验之大成，既详细地介绍了本领域的基本概念，又较全面地反映了当前学科发展的前沿，并对一些学术界尚有争议的问题发表了作者个人独到的看法。因此，本书的写作风格与现行的高分子物理学教材有所不同，阅读此书既有利于学习有关高分子物理学的基础知识，又有利于培养从事科学研究的创新性思维，并适合从事本领域学术研究的科技人员作为学术参考书。此书在 1996 年出版第一版时就得到普遍好评，许多欧洲发达国家和美国的国际知名大学均采用此书作为高分子物理学教科书。我们的翻译是基于 2007 年出版的第三版。本书适合化学化工、材料科学和物理学等领域的本科生和研究生作为相关课程的教材和参考书，也可供有关领域的专家学者阅读参考，并适合从事塑料、橡胶和纤维等高分子材料的生产、加工和应用领域的广大科学技术人员作为学习资料参考。我们有理由相信，本书的翻译出版将进一步推动我国高分子科学的发展，符合在 21 世纪前 20 年将我国建设成为一个创新型国家的基本战略目标。

本书的前言、第 1、3、4、5 章由胡文兵翻译，第 6、7、8 章由蒋世春翻译，第 9、10 章和附录由门永锋翻译，第 2 章由王笃金翻译。本书译者也借此机会向长期支持其工作的家属、师长、同事和课题组成员致谢！特别感谢姜志勇对第 10 章翻译的帮助！也向大力帮助我们的原著作者 Strobl 教授和科学出版社的袁琦编辑致谢！由于译者的水平有限，错译、漏译或其他不妥之处在所难免，敬请读者不吝指正。

第三版前言

自第一次印刷此书以来,现在已经过去十年多了。我很高兴地说,这是一次成功的努力。今天在世界各地的图书馆、高分子科学实验室和个人手中可找到几千本此书,包括对中国的特殊版和日语翻译版。此书显然填补了空白。经过这么一段时间以后,该是修改和适当扩展此书内容的时候了。最近几年我继续工作于此目标。新的章节和段落的基础还是在弗赖堡给物理和化学专业学生的讲义,因此,原先写作中的教学风格得以延续。努力的结果展示在这儿,它们包括一些主要的改变:

• 光电活性共轭高分子在过去十年吸引了许多科学家,作为显示材料已经达到了商业化的应用,新写的第 7 章处理光电响应的物理基础,此外还讨论掺杂产生的共轭高分子惊人的导电性质。

• 聚电解质也显示出很特别的性质,其作为超吸水剂使用而广为大众所了解,许多研究者,包括理论科学家和实验科学家都醉心于库仑力所引起的有序现象,聚电解质的性质在本书不同的章节中讨论,如 3.3, 8.4 和 9.2 节。

• 熔体结晶的基本理解作为高分子物理的经典领域在过去十年已经发生了变化。新的实验提供了新的见解。因此,本书第 5 章重新撰写,挑选一些图来显示新结果,构造新推得的定律,在 5.3 节也包括还未被普遍接受的"多阶段模型"来解释所有观察到的新结果。

• 第 10 章也包括一些实质性的变化,同样来自理解的进展。介绍了一些控制半晶高分子剪切变形的原理,由此可构造机械-流变模型(10.1 节)。

除了这些导致书的内容增加超过一百页的主要变化以外,还有很多微小的修订和变化,其中许多是对读者评注的反应。在此我很乐意对他们建设性的批评表示深深的谢意。我希望这种批评能继续,因为这意味着真正的帮助。

在撰写新章节时,我得到著名同事 Heinz Bässler 教授(马尔堡), Jürgen Heinze 教授(弗赖堡)和 Manfred Schmidt 教授(美因茨)的建议,在此表达我的谢意。

最后,但也很重要的是,非常感谢我的秘书 Christina Skorek 的工作,如果没有她最有效地写出 TEX 文件并准备所有的图,所有三版书都将不会成为现实。

Gert Strobl

2006 年 10 月于弗赖堡

第一版前言

我们为本系(译者注:指弗赖堡大学物理系)物理专业的研究生提供的凝聚态物理课程超出了普通固体物理课程,还包括简单液体、液晶和高分子物理。在固体物理方面已有大量的教材可供选择,关于液体和液晶物理学的优秀文集也能见到,但是到目前为止还没有一本水准相当并且涵盖高分子物理学主要内容的书。撰写本书的目的是为了写一本介绍高分子物理学最基本内容的教材,并且希望它能与 Kittel 关于固体物理学、Egelstaff 关于液体物理学以及 de Gennes 关于液晶物理学的著作处在同一水平,本书作为一个尝试来满足这一需要以填补空白。目标固然定得很高,可能在初步尝试中难以达到,但是一旦有了初步的努力并建立了框架结构,其他高分子物理学家在将来就有希望也挑起此重担并做得更好。

对我个人来说,写这样一本教材确实是一种有很高价值的经历。现在这个时代,科学有很强的多元化倾向,我们存在很大的危险与甚至是相邻的分支方向失去接触,同时也失去看见并评估自己工作相关性的能力。学生却有这种敏感性并经常对一个话题的重要性有更好的感觉。作为教师在教学生时,第一重要的总是提供动机并讲清楚某一问题的作用和相关性。确实,对我来说,这需要一个确切的检查以帮助我分辨主要现象和次要作用。随着时间的推移,年长的科学家会变得越来越熟悉复杂的、有时甚至是人造的概念,然而年轻学生第一次面临这样一种解释时,自然的反应是凭直觉区分有洞察力的要领和较少吸引人的复杂思考方式。因此,写一本教材也意味着对高分子物理学当前的状况进行检查。如果有可能紧凑地展示这一领域,在既清晰又引人入胜的要领辅助下令人信服地解释主要性质,这本书就很好地成形了。这是我在讲课时已经得到并在现在的写作中进一步巩固的印象。通过人们对简单液体或液晶的理解能力进行多方面比较之后,说明目前的理解水平相当令人满意。因此,写一本关于高分子物理学综合教材的目标可以达到,我唯一不确定的是自己是否已经成功地证明了这一点。

由于受限于自身的经历,我难以熟悉各章所处理的所有问题。我所处的位置肯定不能避免所有的错误。希望这些错误只是一些小错误。无论如何,我将很感激读者的反映和意见以及指出我处理中的错误之处。M. H. Wagner 教授(斯图加特)和 L. Könczöl 博士(弗赖堡)友情阅读了第 7 章和第 8 章,根据其意见,对一些不正确的结论已经做了修正。这里我再次对他们表示感谢。

即使在学术界我们都使用英语,但对于一个母语非英语的人来说写一本书又是另一回事。正如我不喜欢读一些糟糕的德语,我猜想英美科学家一定会有同感。

对当时还是弗赖堡的博士后 Sandra Gilmour 博士在写作开始时的帮助表示感谢。在手稿完成后，版面编辑又对文稿做了全面修改，但他评论道“句子结构非常具有德语味，使母语读者常感到别扭”。对此我只有希望这一“特点”不会给理解带来困难并希望得到谅解。

两年前的第一版文稿源于课堂讲义，这是本书在写作上有“教学风格”的原因，写作的重点放在了当今已经成功地构建起高分子物理学基本理解的各种概念上。写作集中在主要现象上，包括结构的形成和外力（主要是机械力）作用下的行为。这意味着许多在特定场合下可能很重要的深入研究没有被涉及。因此，本教材不代表一个综合文集，而更应当看作是一个“界面”，突出显示概念间彼此相关性的基础，为进入高分子科学的各个领域提供帮助。在每一章末尾“更进一步阅读”所给出的推荐、插图和附录中提供的文献所选择的工作意味着可以开辟更深入研究的途径。

读者可能会发现一个活跃的研究领域在本书中完全消失了，即聚合物的光学和电学性质。掺杂共轭聚合物的高导电性、聚合物光发射电极的电致萤光、聚偏氟乙烯顺磁及偶电性只是其中的几个例子。这一忽略没有好的原因，只是我不想本书负载具有不同特点的另一个话题，其大多采用已知来自于半导体和低摩尔质量分子物理学的概念。正如已经提到的，此书写作的初衷是为了物理专业学生和第一次希望进入高分子科学研究领域的物理学家，有兴趣的大分子化学家和化学工程师也会发现其有用。理解的前提条件并不特殊，所需要的只是相当于物理化学课程水平的现象学和统计热力学背景以及一些相关的数学知识。

当然，如果此书能找到许多读者，我将很高兴。事实上对于大多数物理学家来说，高分子物理学在很大程度上是未知的，结果很少被包含在凝聚态物质行为的大学课程中。考虑到高分子材料的广泛应用以及所发展起来描述其性质的引人入胜的物理概念，这一现象是很难理解的。因此，本书如果能够帮助拓宽物理学家的普遍知识以更好地理解高分子物理学，为改变现状贡献一份力量，这将是我的愿望。

Gert Strobl

1995 年 11 月于弗赖堡

我们很高兴第一版能够被读者广泛地接受，以至我们不得不在仅仅一年后出版第二版。我们借此机会校正所出现的不可避免的错误。

Gert Strobl

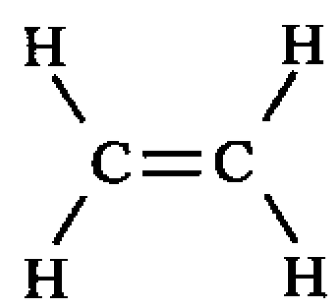
1997 年 6 月于弗赖堡

目　录

第1章　链的组成和构造

高分子*，也就是所谓的**大分子(macromolecules)**，是由大量的分子单元通过共价键连接而构建起来的，它们通常代表由碳原子与氢、氧、氮及卤素等原子组成的有机化合物。在这一章，我们将简要介绍其化学组成和分子几何构造的主要特征，并举例说明如何对此进行描述。

让我们先来看一看具有特别简单结构的聚乙烯(polyethylene，PE)，如图1.1所示，构建链的重复单元或**单体单元(monomeric unit)**的 CH_2—(亚甲撑)基团数目决定**聚合度(degree of polymerization)**，后者被标记为符号N。大分子通常从可反应的低摩尔质量的化合物开始由聚合过程得到。"聚乙烯"的名字指该过程通常基于乙烯(ethylene)。作为第二个例子，图1.2显示另一种通用高分子的化学组成，即聚苯乙烯(polystyrene，PS)，这里，苯基作为**侧基(side groups)**悬挂在**C—C主链(backbone chain)**上。表1.1有选择地给出其他一些常见高分子的重复单元的化学组成和常用的简化形式，从聚丙烯到聚碳酸酯，大多数高分子具有碳原子构造的柔顺主链，但有时主链也有一些杂原子。从聚醚酮到聚酰胺，表中接下来所列的四种高分子是具有刚硬主链的例子。主链不仅仅是碳基，也可以由硅原子组成，同样可杂有其他元素。最后两种材料，聚二甲基硅氧烷和聚四甲基苯撑硅氧烷是相应的例子。



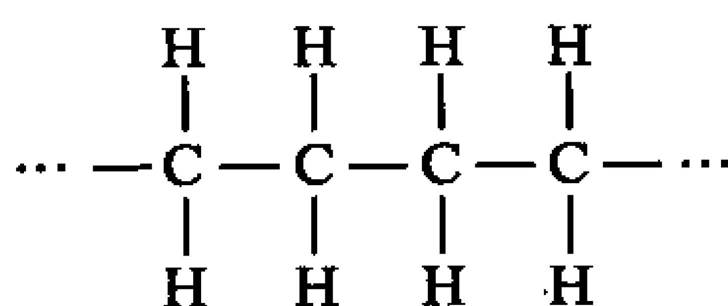


图1.1　乙烯和聚乙烯

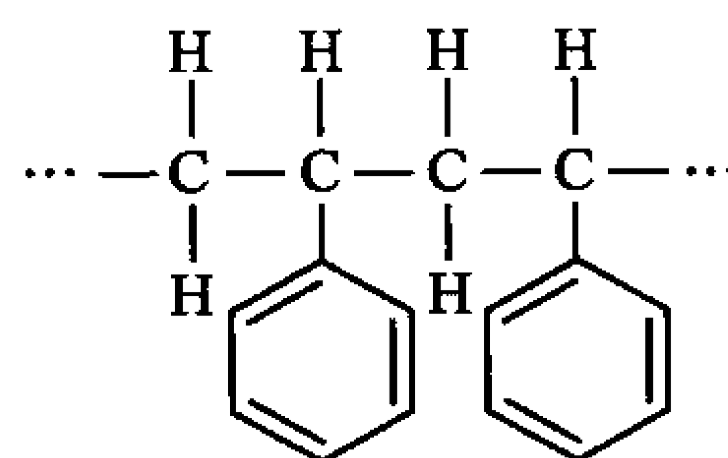


图1.2　聚苯乙烯

所有以上这些高分子都是电中性的。如果链是带可离子化基团的单体构造而成，即该基团可解离成固定在链上的阳离子或阴离子以及带相反电荷的可移动抗衡离子，就可得到**聚电解质(polyelectrolyte)**。表1.2收集了几个典型的例子，前三个化合物是合成高分子，另两个例子是生物高分子，即纤维素和淀粉取代基离子化的衍生物。

* 也叫聚合物，对应英文 polymer。——译者注

表 1.1　一些常见的高分子

结构式	名称
$\left[CH_2-CH(CH_3) \right]_n$	polypropylene PP
$\left[CH_2-C(CH_3)_2 \right]_n$	polyisobutylene PIB
$\left[CH_2-C(CH_3)(C(=O)-O-CH_3) \right]_n$	poly(methylmethacrylate) PMMA
$\left[CH_2-CH(O-C(=O)-CH_3) \right]_n$	poly(vinylacetate) PVAc
$\left[CH_2-CH(O-CH_3) \right]_n$	poly(vinylmethylether) PVME
$\left[CH=CH-CH_2-CH_2 \right]_n$	polybutadiene PB
$\left[C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2 \right]_n$	polyisoprene PI
$\left[CH_2-CH(Cl) \right]_n$	poly(vinyl chloride) PVC
$\left[CH_2-C(Cl)_2 \right]_n$	poly(vinylidene chloride) PVDC

续表

结构式	名称
$\left[CH_2 - CF_2 \right]_n$	poly(vinylidene fluoride) PVDF
$\left[CF_2 - CF_2 \right]_n$	poly(tetrafluoroethylene) PTFE
$\left[CH(CN) - CH_2 \right]_n$	poly(acrylonitrile) PAN
$\left[O - CH_2 \right]_n$	poly(oxymethylene) POM
$\left[O - (CH_2)_2 \right]_n$	poly(ethyleneoxide) PEO
$\left[NH - (CH_2)_6 - NH - CO - (CH_2)_4 - CO \right]_n$	poly(hexamethylene adipamide) nylon 6,6
$\left[CO - (CH_2)_5 - NH \right]_n$	poly(ε-caprolactam) nylon 6
$\left[CH_2 - C(CH_3)(C_6H_5) \right]_n$	poly(α-methylstyrene)
$\left[O - C_6H_4 \right]_n$	poly(α-phenylene oxide) PPO
$\left[CO - (CH_2)_5 - O \right]_n$	poly(ε-caprolactone) PεCL

续表

结构式	名称
$\left[-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{\mid}{CH}}-O- \right]_n$	poly(L-lactic acid) PLLA
$\left[-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-CH_2-CH_2-O- \right]_n$	poly(ethylene terephthalate) PET
$\left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{\overset{CH_3}{\overset{\mid}{C}}}}-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}- \right]_n$	polycarbonate PC
$\left[-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-C_6H_4-O-C_6H_4-O- \right]_n$	poly(ether ether ketone) PEEK
$\left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{\overset{CH_3}{\overset{\mid}{C}}}}-C_6H_4-O-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\parallel}{\overset{O}{\overset{\parallel}{S}}}}-C_6H_4- \right]_n$	polysulfone PSF
$\left[-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\overset{H}{\overset{\mid}{N}}-C_6H_4-\overset{H}{\overset{\mid}{N}}- \right]_n$	poly(p-phenylene-terephthalamide) Kevlar
$\left[-N\langle(CO)_2C_6H_2(CO)_2\rangle N-C_6H_4-O-C_6H_4- \right]_n$	polyimide
$\left[-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{\overset{CH_3}{\overset{\mid}{Si}}}}-O- \right]_n$	poly(dimethylsiloxan) PDMS
$\left[-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{\overset{CH_3}{\overset{\mid}{Si}}}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{\overset{CH_3}{\overset{\mid}{Si}}}}-O- \right]_n$	poly (tetramethyl-p-silphenylene-siloxane) TMPS

表 1.2　一些聚电解质

结构式	名称
$\text{+}CH_2-\underset{H}{C}(C_6H_4SO_3^-Na^+)\text{+}_n$	sodium poly(styrene sulfonate) NaPSS
$\text{+}CH_2-\underset{H}{\overset{COO^-H^+}{C}}\text{+}_n$	poly(acrylic acid) PAA
$\text{+}CH_2-CH_2-\overset{OH^-}{NH_2^+}\text{+}_n$	poly(ethylene imine)
HO, OH, O, CH_2, $OSO_3^-Na^+$	sodium cellulose sulfate
$O-CH_2-COO^-Na^+$, CH_2, O, HO, OH	sodium carboxymethyl amylose

链上的电荷也可由掺杂过程来产生。对共轭高分子(conjugated polymers)，即带共轭碳碳双键的链，这是特别容易实现的。更重要的是，所产生的电荷是可移动的，从而提供了导电性。表 1.3 列举了其中一些这样的特殊材料。

表 1.3　一些共轭高分子

结构式	名称
$\text{+}CH=CH-CH=CH\text{+}_n$	polyacetylene PAc
$\text{+}CH=CH-CH\equiv CH\text{+}_n$	polydiacetylene PdAc

续表

结构式	名称
—CH═CH— n	poly(p-phenylenevinylene) PPhV
n	poly(p-phenylene) PPh
S n	polythiophene PTh
N—H n	polypyrrole PPy
N—H n	polyaniline PAn
C(H)(H) n	polyfluorene

聚合反应通常得到各种摩尔质量混合在一起的大分子，而非均一程度聚合的高分子，因此，作为一个全面的表征，必须确定**摩尔质量分布(molar mass distribution)**函数，摩尔质量分布函数常常由凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography)来测量得到。我们选择符号 M 代表摩尔质量，引入分布函数 $p(M)$ 作为其数密度，并采用这样的定义，即 $p(M)\mathrm{d}M$ 乘积给出摩尔质量范围从 M 到 $M+\mathrm{d}M$ 的高分子的分数。作为分布函数，对 $p(M)$ 必须进行归一化

$$\int_0^\infty p(M)\,\mathrm{d}M = 1 \tag{1.1}$$

接着，平均摩尔质量为

$$\overline{M}_\mathrm{n} = \int_0^\infty p(M)M\,\mathrm{d}M \tag{1.2}$$

在此描述中我们把 M 处理成连续变量，尽管严格说来 M 以单体摩尔质量为单位非连续变化。这是由于通常给出的聚合度都很高，这种非连续特点并不显著，因而

可不予考虑。

除了**数均(number average)摩尔质量** $\overline{M}_n$ 外，摩尔质量的**重量平均(weight average)** $\overline{M}_w$ 也被使用，$\overline{M}_w$ 由式(1.3)给出：

$$\overline{M}_w = \frac{\int_0^\infty p(M)M \cdot M\mathrm{d}M}{\int_0^\infty p(M)M\mathrm{d}M} \tag{1.3}$$

式(1.3)的来历是显而易见的。只要认出函数

$$p'(M) = \frac{p(M)M}{\int_0^\infty p(M)M\mathrm{d}M} \tag{1.4}$$

是根据质量分数来描述摩尔质量的分布。

对一定宽度的摩尔质量分布，$\overline{M}_w$ 总是大于 $\overline{M}_n$，两个平均值之比用来描述分布的宽度，可引入**多分散系数(polydispersity coefficient)** U，定义为

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \tag{1.5}$$

U 确实可测量多分散性，因为它与 $p(M)$ 的变化直接相关。我们有

$$\begin{aligned}\langle \Delta M^2 \rangle &= \int_0^\infty p(M)(M - \overline{M}_n)^2 \mathrm{d}M \\ &= \int_0^\infty p(M)M^2 \mathrm{d}M - \overline{M}_n^2\end{aligned} \tag{1.6}$$

或根据式(1.3)

$$\langle \Delta M^2 \rangle = \overline{M}_w \times \overline{M}_n - \overline{M}_n^2 \tag{1.7}$$

因此

$$\frac{\langle \Delta M^2 \rangle}{\overline{M}_n^2} = U \tag{1.8}$$

只有对完全**单分散(monodisperse)**的样品，即有均一摩尔质量的样品，U 才成为 0。

摩尔质量分布对不同的高分子化合物差别很大。该分布依赖于聚合过程所使用的合成方法。大多数方法属于两类普遍过程之一。第一类过程，即所谓的**逐步聚合(step polymerization)**，单体以这样一种方式反应，即已经相互连接在一起的基团再与其他基团偶合。第二类，称为**链式聚合(chain polymerization)**，在初期产生只与单体反应的反应中心，反应后移向新的链端从而引发链增长。图 1.3 显示

两种不同的合成路线所产生的分布函数的理想形式。对逐步聚合，分布很宽，**Schulz-Zimm 分布(Schulz-Zimm distribution)**通常给出一个较好的表达。后者常常根据聚合度而非摩尔质量来构造方程

$$p(N) = \frac{1}{\Gamma(\beta)}\left(\frac{\beta}{\overline{N}_n}\right)^{\beta} N^{\beta-1}\exp\left(-\frac{\beta N}{\overline{N}_n}\right) \tag{1.9}$$

函数包含两个参数：β 决定形状，$\overline{N}_n$ 表示聚合度的数值平均，Γ 是伽马函数。可直接估算显示多分散指数 U 为

$$U = \frac{1}{\beta}$$

如果选 β 值大约为 2，式(1.9)提供的数据可以很好地适用于许多实际场合。

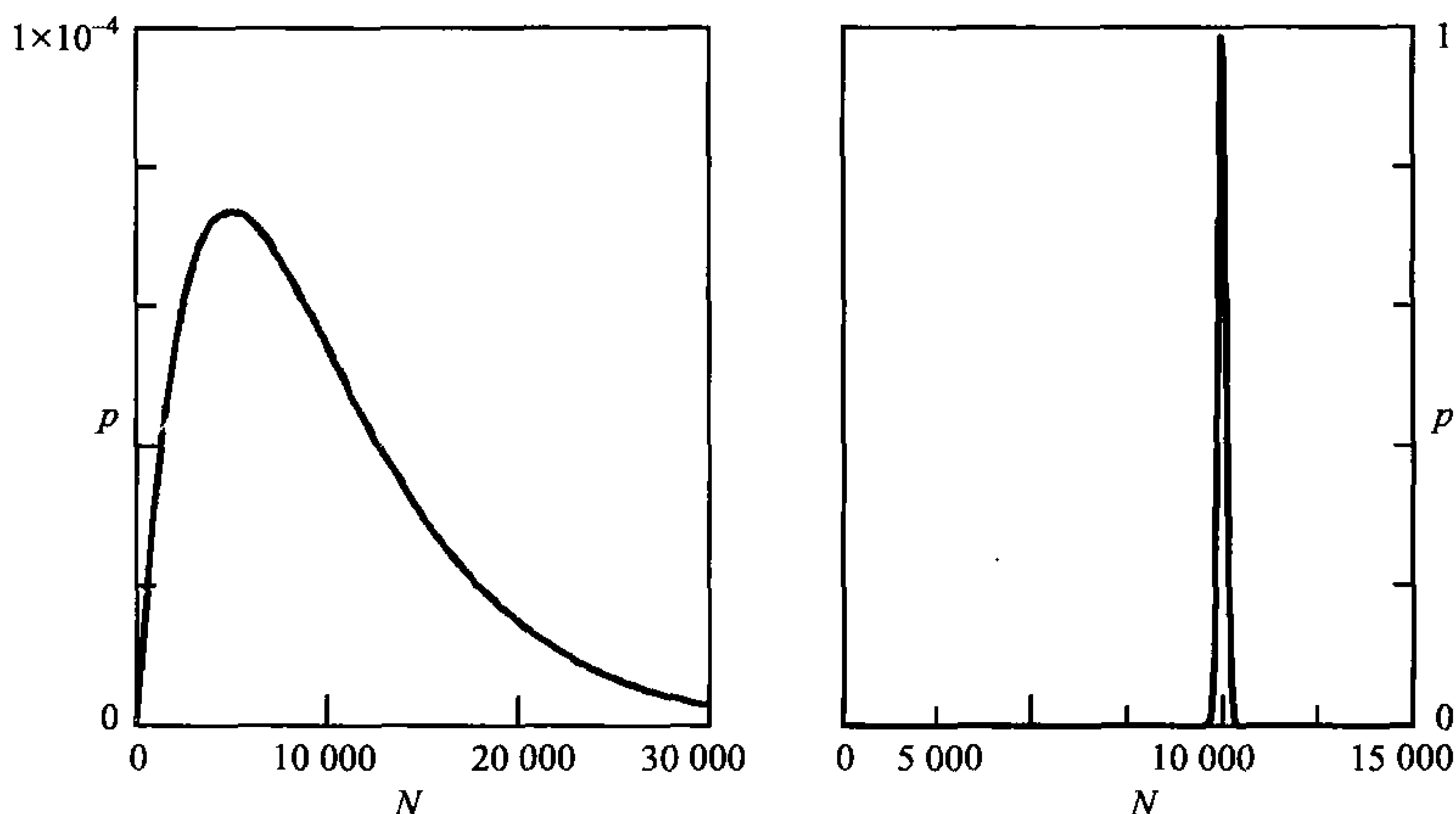


图 1.3 $\beta=2$ 时，Schulz-Zimm 型摩尔质量分布(左)和泊松型分布(右)。二者均对应同一数均聚合度，$\overline{N}_n=10^4$

链式聚合可得到更窄的分布。这里典型的分布是泊松分布

$$p(N) = \exp(-\overline{N}_n)\frac{(\overline{N}_n)^N}{\Gamma(N+1)} \approx \exp(-\overline{N}_n)\left(\frac{\overline{N}_n e}{N}\right)^N \tag{1.10}$$

$\overline{N}_n$ 作为唯一的参数被包括在内，U 不再是独立的变量，一个直接的计算产生

$$U = \frac{1}{\overline{N}_n} \tag{1.11}$$

图 1.3 显示两个分布函数，在 Schulz-Zimm 分布中选择 $\beta=2$，两种场合有相等的 $\overline{N}_n(=10^4)$值。

高分子体系的性质通常受 $p(M)$形状的影响。这一依赖性具有显著的技术重要性，$p(M)$ 的变化经常用于增进和优化材料的表现。这些只是较为特殊的问题，

在接下来的内容中，我们一般不专门讨论它们。出于简化的目的，我们总是假定很窄的摩尔质量分布，即如图 1.3 右侧所示的分布。这样聚合度 N 就是一个具有明确定义的量。

在聚乙烯中结构单元的偶合是很清晰的，然而，在聚苯乙烯中就不再是这样，因为聚苯乙烯是由两种不同的基团 CH_2 和 C_7H_6 组成的。原则上任一种基团都可连到生长着的链上，但实际上对能量不利的"头-头"和"尾-尾"偶合是很罕见的。更重要的是苯基对 C—C 主链任一侧都有可能放置的选择。不同的选择可能导致沿链的立构无序。用于描述立构无序的量是**等规度**(**tacticity**)。单体单元以唯一的方式偶合而成的高分子被称为**等规**(**isotactic**)的，与那些被称为**无规**(**atactic**)的不规则立构结构相反。如果偶合以一种规则的方式发生交替变化，高分子链就被称为**间规**(**syndiotactic**)的。所有三种类型在聚苯乙烯中均可找到依赖于合成所选择的过程。

聚乙烯和聚苯乙烯都只由一种单体单元构建起来。这不是必需的条件。化学结构的很大变化可由不同单体的组合来达到，这一过程已知为**共聚合**(**copolymerization**)。举一个例子：乙烯和丙烯单体可以共聚合，产生"乙丙共聚物"。对于两种单体单元在链上的偶合，存在两种极限情形。第一种，偶合是统计性的，由两种单体在生长着的链上接入的概率而决定，这种链称为**统计型共聚高分子**(**statistical copolymers**)，其对所青睐的序列显示短程有序，但化学组成在长程序列仍然无序。第二种极限情形由**嵌段共聚物**(**block copolymers**)来实现，其由具有均一组成的长的大分子序列之间的偶合来得到。根据序列的数目可制备两嵌段、三嵌段和多嵌段共聚物。以乙丙体系为例，图 1.4 示意两种类型的结构。

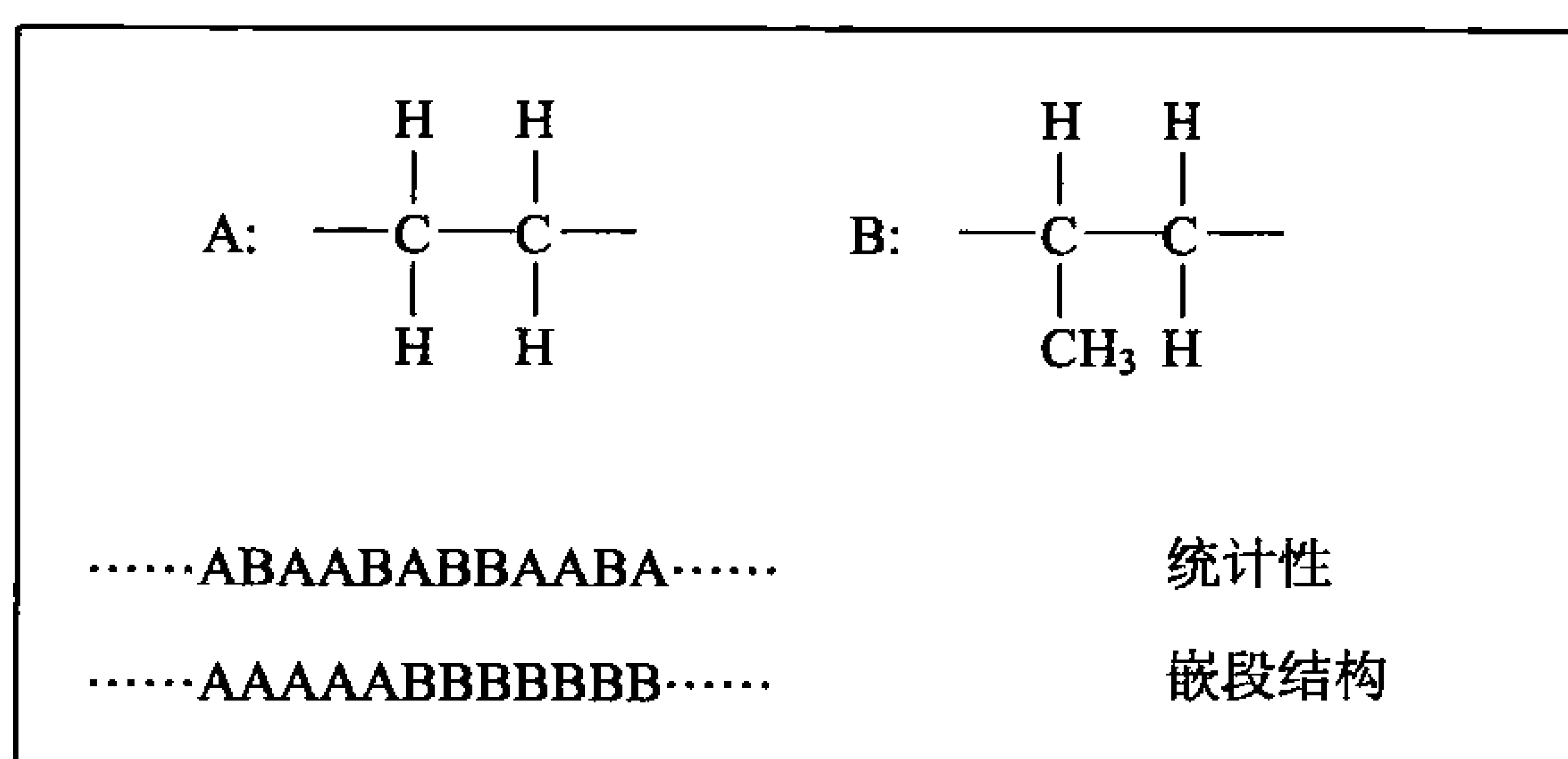


图 1.4　乙烯-丙烯共聚物

到目前为止，所有被讨论的链都具有线型拓扑结构。高分子也存在大量不同的分子构造。图 1.5 列出一些典型的形式。例如，一个高分子可以包含呈统计型分布的**长短支化链**(**short-chain and long-chain branches**)。关于这种构造的一个众所周知的代表是"低密度聚乙烯(LDPE)"，其作为聚合过程的结果以随机的方式

插入不同长度的烷基支化链。分支比率(即支化单元的分数)的典型值在百分之几的数量级。如果更长的**齐聚物(oligomer)**链以不同的组成接到主链上,可得到**接枝链(grafted-chain)**高分子。一个相当奇异的品种是**星形高分子(star polymers)**,几条高分子链从一个共同的多功能中心发展出来。把样品中所有的高分子链偶合在一起可实现性能上的定性变化,由此构建起一个三维**网络(network)**。这是**橡胶(rubbers)**的基本结构。橡胶实际上代表宏观尺度上的巨大的大分子,其性质依赖于交联密度和交联单元的官能度。

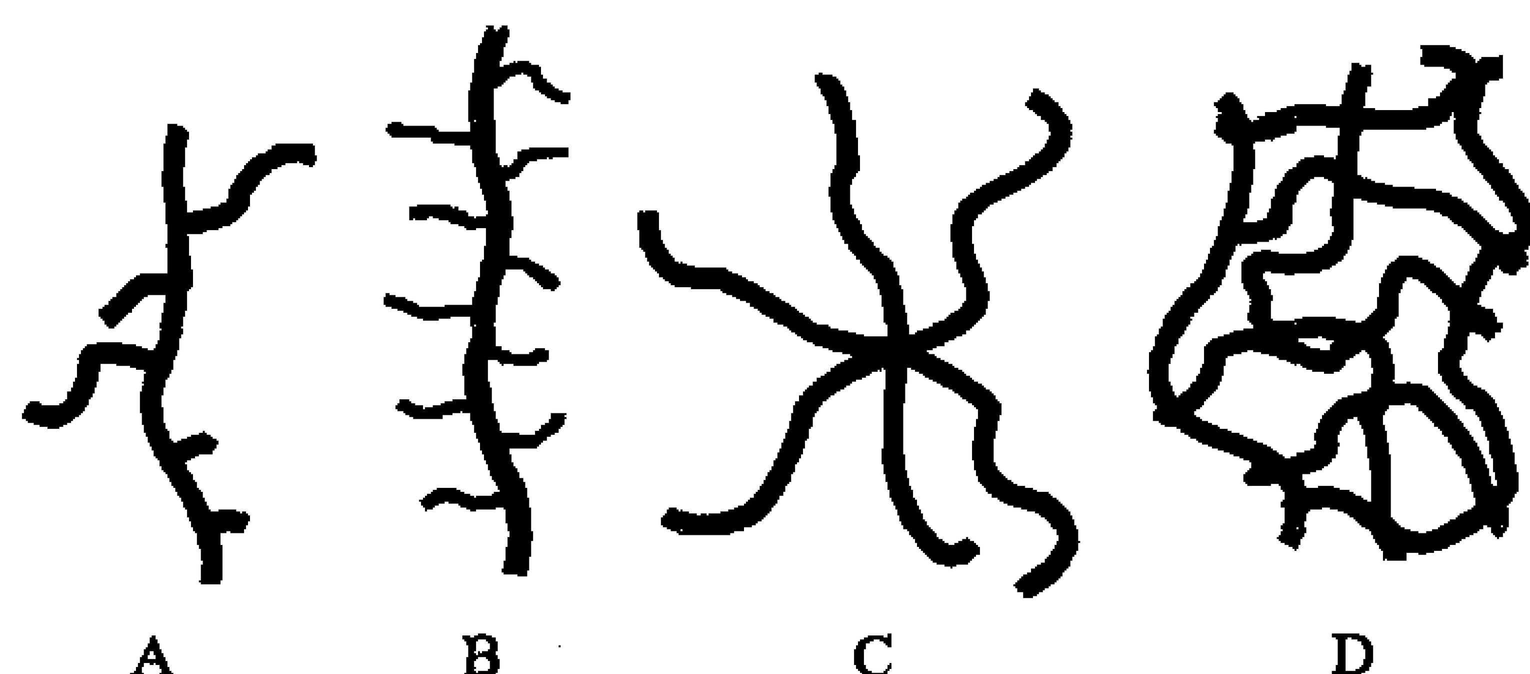


图 1.5　非线型构造的高分子:短链和长链支化的高分子(A),接枝齐聚物侧链的高分子(B),星形高分子(C),交联链的网络(D)

在此简短开篇的结尾,让我们最后简略地回顾一下在日常生活中高分子的多重应用。首先,固体高分子材料以各种形式存在:广泛应用的是通用高分子,特定使用的是特种高分子。工业界有所谓的**热塑体(thermoplasts)**,即其在升高温度时可通过热机械处理发生变形,成为所选定的形式。利用相对简单的加工技术优势所付出的代价是使用温度范围的限制,这不同于陶瓷和金属有更宽的应用温度范围。**高分子纤维(polymer fibers)**组成第二大类材料,其大多用于纺织和编织产品的生产。纤维通常是由熔体或浓溶液在高温下经过纺丝过程随后快速冷却、定型得到的。同样,使用温度范围也是有限的。如果纤维加热到太高的温度会收缩。橡胶,技术上称为**弹性体(elastomers)**,构成第三类高分子材料。合成和天然产物中都会被使用。橡胶生产的关键步骤是交联过程。例如,"天然橡胶"是由存在硫的情况下加热顺式聚异戊二烯来得到的,这一**硫化过程(vulcanization process)**在聚异戊二烯链之间生成由短序列硫原子组成的交联点。在高的交联密度下,橡胶将失去大变形特征,成为刚性固体。这是一类**热固性塑料(duromers 或 thermosets**,译者注:duromer 来自德语),也称为**树脂(resins)**。各种基于两种反应组分混合的胶黏剂属于这一类高分子。这类化合物的形状相当稳定,且不受加热影响,直至加热到化学分解点。聚电解质也被广泛地应用。众所周知的例子是**高吸水性树脂(superabsorbers)**,其在交联后能吸收并固定大量的水。共轭高分子最近得到越来越多的技术应用,例如在**显示器件(displays)**中作为光发射电极的活性元素。

除了天然橡胶、纤维素和淀粉以外，所有以上提及的高分子都是合成产品。尽管这本书只讨论合成材料的性质，我们必须关注在自然界中高分子所起的决定性作用。生命过程的控制基于两种高分子，即核酸和蛋白质。这些高分子的特殊性质在于其组成稳定的微观物体，主要是分子内氢键相互作用的结果。蛋白质稳定而特殊有序的表面提供了其应用于生化反应时的高选择性和催化潜力。当球形分子形状在升高温度或加入活性化学因子而被破坏时，高选择性和催化活性就会消失。本书所讨论的合成高分子在单链时不具有形成唯一分子构象的潜力，因此，不显示任何生化活性。

大分子化学组成和几何构造的很大可变性为制备宽谱分布的不同性质材料开辟了广阔的道路。然而，化学不是决定实际行为的唯一因素。高分子的一个特殊之处是在其生产中所经历的热机械过程有特别强的影响，因为这些过程控制了结构的最终形成。对这些过程的了解是高分子成功应用的必要前提，因此尽可能高地提升这方面的知识水平就构成了高分子物理学的主要目标之一。

进一步阅读

F. W. Billmeyer: *Textbook on Polymer Science*, John Wiley & Sons, 1984

J. M. G. Cowie: *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, 1991

P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953

P. Munk: *Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley & Sons, 1989

第 2 章　单链构象

凝聚态物质是由发生较强相互作用的分子构成的，因此对于低摩尔质量化合物本体性质的讨论从一开始就集中在分子间作用力在建立体系热平衡中的作用上。在处理高分子体系时，遇到的情况则不同。由于每个大分子都拥有数量巨大的内部自由度，因此对单个高分子性质的分析就成了首要的问题。显然，对单链行为的理解是处理凝聚态性能的前提，事实上，单链行为可以反映更多信息，对它的理解本身就是一个重大的进步。当然，分子间作用力可以支配许多现象，如高分子二元混合体系的相行为、聚电解质溶液的结构和高分子熔体的流动特性，但是其他一些重要现象，特别是黏弹性，主要是受单个高分子的动力学性质控制。因此，介绍高分子物理首先要介绍高分子单链的构象状态，这是很自然的，也是很有必要的。

2.1　旋转异构态

以聚乙烯为例，考虑其整个空间结构（图 2.1）。类似聚乙烯这样的高分子链有很大的内在柔性，能够完全改变自身的构象。一般来说，一个分子链的自由度数等于其原子数的三倍。为方便起见，通常将这些自由度分成两类。第一类是考虑键角和键长的变化，这些变化在分子振动时发生，其频率在红外区域。这些形式的运动能力有限，不会影响到链的总体形态。第二类运动则有不同的形式，具有改变链形态的能力。这类运动是指绕 C—C 键的旋转，能够把图 2.1 中的伸直链转变成线团，也能够实现所有不同构象态之间的转变。显然，处理某个高分子的构象问题时，只有后一类自由度需要考虑。因此，讨论某个高分子的构象态时首先需要分析**键的旋转势能（bond rotation potentials）**。

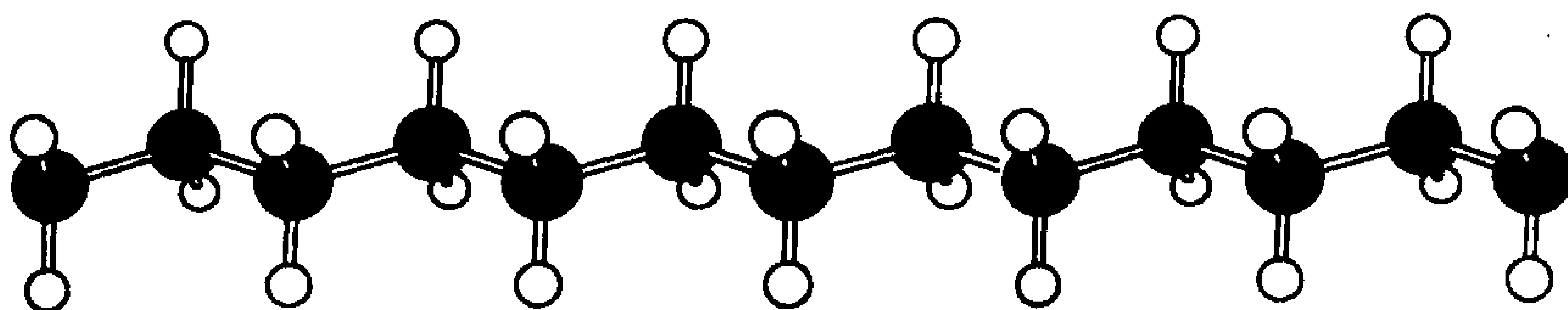


图 2.1　PE 的空间结构。绕 C—C 键的旋转会引起构象的改变

首先，我们回到相关的低摩尔质量分子，考虑乙烷的旋转势能。由于绕中心C—C键的旋转是可能的，因此我们可以得到旋转势能的一般形式。相互作用能可以描述成同C—C键的**旋转态(rotational state)**直接相关的部分与氢原子之间的**非键相互作用(non-bonded interactions)**的叠加。后者在给定的距离范围内本质上是相互排斥的。图2.2可以帮助我们来描述这种情况。乙烷的交叉构象(右侧下部)代表了势能最低值，因为此时氢原子之间的距离最大。由于两个甲基的三重轴对称性，旋转势能$\tilde{u}(\varphi)$(φ表示旋转角度)表现出120°的周期性。因此，在一级近似中，仅考虑最低级数的傅里叶贡献，可以将其写成

$$\tilde{u} = \tilde{u}_0[1 - \cos(3\varphi)] \tag{2.1}$$

图中虚线表示旋转势能，可以看到势能存在三个大小相等的极小值。

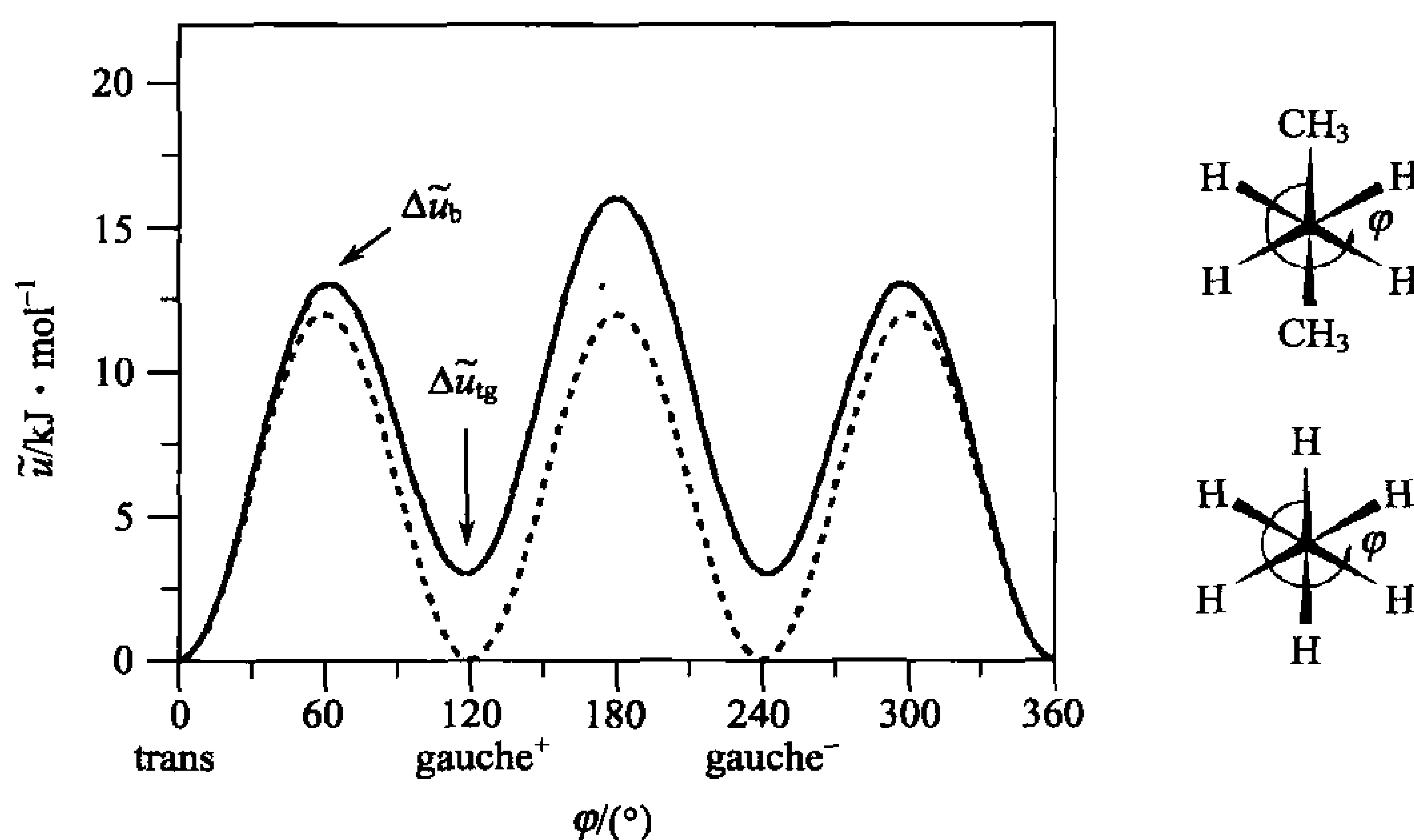


图2.2 与乙烷(虚线)和丁烷(实线)的中心C—C键旋转相关的势能曲线。所示为两个分子沿C—C键方向的视图

接下来我们考虑丁烷的旋转势能。丁烷可以看作是乙烷中每个碳原子中有一个氢原子被甲基取代，故失去了三重轴对称性。结果势能函数$\tilde{u}(\varphi)$的形状如图2.2中的实线所示。势能最低值为图中右侧上部的交叉构象，此时两甲基相距最远。在120°和240°时，势能函数存在局部极小值，但比最低值能量高。180°时两个甲基距离最近，能量最高。

人们用特定的术语来命名这三个能量极小点。φ=0°的构象态的能量最低，称为**反式(trans-)**构象。另外120°和240°时两个能量极小点被称为**旁式(gauche-)**，加正号或负号加以区别。值得注意的是，丁烷的三个C—C键在反式状态共平面，而在旁式状态则不共平面。

丁烷分子内部运动依赖于反式和旁式构象之间的能量差$\Delta\tilde{u}_{tg}$以及局部最低点之间的能垒$\Delta\tilde{u}_b$。可以设想两种极限情况：$RT \gg \Delta\tilde{u}_b$(R表示摩尔气体常量)时，C—C

键接近可以自由旋转，$\tilde{u}(\varphi)$的具体值及其极大点和极小点显得无关紧要。相反，当$RT \ll \Delta\tilde{u}_{tg}$时，分子被固定在最低能量状态即反式构象，仅仅在平衡位置附近振动。

因而，对于某个实际情况，比如常温下，对分子处于何种构象做出判断的前提是要知道两个能量差 $\Delta\tilde{u}_{tg}$ 和 $\Delta\tilde{u}_b$。这些可以通过光谱实验和量热实验来得到。$\Delta\tilde{u}_{tg}$可从变温 Raman 散射实验得到，因为反式和旁式构象的振动光谱是不同的。分别选择旁式或反式构象各自所对应的谱带，测量它们的强度 I_g 和 I_t 随温度的变化。比值 I_g/I_t 同两种状态的数量有关，满足：

$$\frac{I_g}{I_s} \propto \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{u}_{tg}}{\tilde{R}T}\right) \tag{2.2}$$

因此，$\ln(I_g/I_t)$对 $1/T$ 做 Arrhenius 曲线就可以得到 $\Delta\tilde{u}_{tg}$的值。用不同的正烷烃做实验，发现其值在以下范围：

$$\Delta\tilde{u}_{tg} \approx 2 \sim 3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

处于两种旁式状态的分子所占比例为

$$\phi_g = \frac{2\exp(-\Delta\tilde{u}_{tg}/\tilde{R}T)}{1 + 2\exp(-\Delta\tilde{u}_{tg}/\tilde{R}T)} \tag{2.3}$$

得到

$$\phi_g \approx 0.5$$

因此，分子处于反式和旁式的概率大致相等。

能垒高度 $\Delta\tilde{u}_b$ 也可以推出，如可以通过测量乙烷的热容来得到。结果证明除了整个分子的平动和转动自由度之外，只有 C—C 键旋转对应的内部自由度也被考虑上时数据才能被解释。数据拟合得到 $\Delta\tilde{u}_b$ 的值，结果为

$$\Delta\tilde{u}_b \approx 12\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这是乙烷的能垒高度，丁烷可能更高一些。

从以上结果，我们可以认为：

$$\Delta\tilde{u}_b \gg RT \approx \Delta\tilde{u}_{tg}$$

在这些条件下，丁烷分子的内部运动可以作如下设想：多数情况下，分子处于三个构象状态中的一种，并在各自的能量极小值附近振动。分子可以不时地积累足够的热能越过能垒从而改变构象。比起停留在接近最低能态的时间，构象改变的速度更快，所以丁烷样品就像一个由各种处于不同旋转异构态的分子组成的混合物。对于每个分子，存在三种**旋转异构态(rotational isomeric states)**。它们都是可实现的，所占比例取决于可获得的热能的多少。

我们现在开始讨论聚乙烯，先从丁烷说起，考虑其两个甲基被较长的链段取代后的结果。定性看来，结果是很清楚的。人们想修正 $\tilde{u}(\varphi)$的具体形式，它同两个

取代基的构象相关，然而对于一个特定的C—C键而言旋转势能的总的形式不变。反式构象处于能量最低点，两个旁式构象代表能量局部极小点，而且$\Delta\tilde{u}_{tg}$和$\Delta\tilde{u}_{b}$的值也不会发生显著的变化。于是我们可以得出这样的结论：聚乙烯的构象同样可以描述成旋转异构态，而且对于每个键仍然是三种旋转异构态：反式、旁式$^{+}$和旁式$^{-}$。因此一条聚合度为N的聚乙烯链就有3^N种构象态。要确定分子的某个构象，必须写出所有键的旋转异构态。例如，可以用下面的形式表示：

$$(\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_N) \tag{2.4}$$

式中，φ_i可以是反式、旁式$^{+}$或旁式$^{-}$。

在高分子体系中发现了两种不同的情况，我们将分别加以讨论。在结晶态，分子链采取一种独特的构象，即围绕着一个直轴的螺旋。另一方面，在流动状态下，所有的构象都是可实现的，各种构象的概率由温度和各自的能量所决定。

2.2 螺　　旋

低摩尔质量物质在各种情况下都能形成晶体。高分子可以形成晶体，所不同的是对于许多高分子而言，结晶的前提是熔体的冷却速率足够低，以便允许分子链有足够的时间做必要的重新排列。构建晶体的原则是显而易见的。作为一个基本要求，分子链必须采取一种伸直的完全有序的形式。然后，分子链沿同一方向取向，规则地横向排列形成晶格。这样获得的三维有序的晶格以单体单元为结构单元。其特点是结合力具有较强的各向异性，一个方向上是强的共价力，另外两个方向上是弱的范德华力。

在低温下的晶格结构一般代表了内能最低的结构。对于高分子晶体而言，可以认为能量的主要的贡献来自键旋转引起的分子内相互作用能。对几种高分子进行结构测定和能量计算结果确实支持这种观点，表明结晶态高分子采取的构象是，或者接近于，最低旋转异构态的单链分子构象。如果相连接的键之间的偶合较弱，情况会更加简单。此时每个键的旋转将互不影响，并处于各自的能量最低点。

所有单体单元的构象相同当然不是上述键互相独立的链的特有性质。一般情况下可以发现处于最低能量态的链中的单体单元具有相同的构象。那么，由此产生的一般结构是怎么样的呢？认识到是螺旋类型，这点十分重要。为了认识和描述它，我们来考虑几个例子。

首先以聚乙烯为例。为了实现能量最低，所有的C—C键都必须处于反式状态。于是结晶态的聚乙烯采取全反式(all-trans-)的构象，即图2.1所示的结构。

平面锯齿形的聚乙烯还不是一般意义上的螺旋，结晶态的聚四氟乙烯(PT-FE)具有典型的绕线状外观。其分子链如图2.3所示。聚四氟乙烯可以看作是用氟原子取代聚乙烯中的氢原子得到的。取代之后结构发生了变化，原因很容易明

白：用体积较大的氟原子取代氢原子使间隔相邻的 CF_2 之间的相互作用变大了。当我们从全反式开始，把链统一进行扭曲时，F—F 之间的排斥能就会降低，但同时会引起键的旋转能的增加。某个扭角时存在能量最低点，此时 $\varphi_{min}=16.5°$。

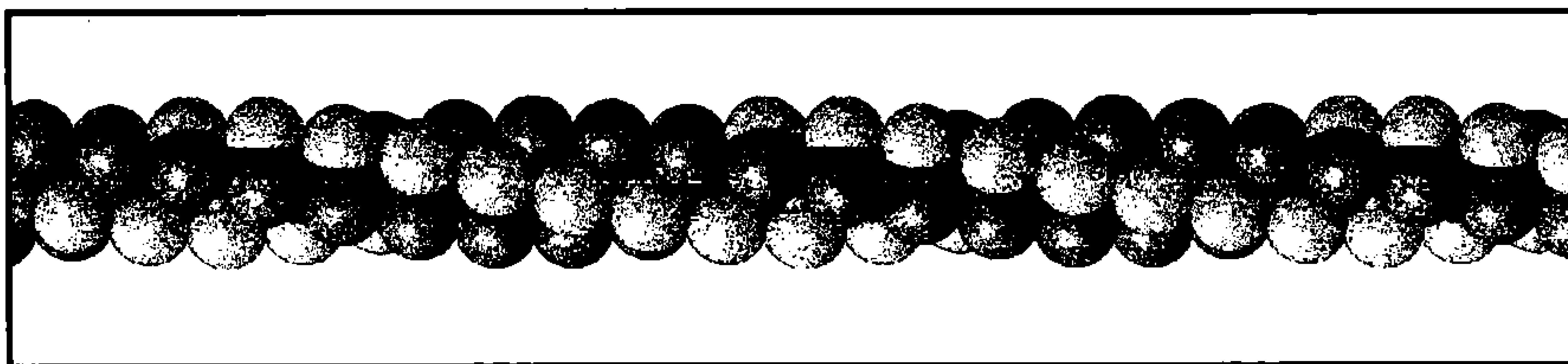


图 2.3　结晶态聚四氟乙烯。构象态：13/6-螺旋

图 2.4(a)是另一个例子，聚甲醛(POM)的螺旋结构。它是全旁式(all-gauche-)构象，与聚四氟乙烯不同，这里反式旋转异构态虽然同样存在但并不代表能量最低值。

对于一些高分子而言，人们发现其不是仅有一种螺旋形式，而是有两种或三种能量相近的不同形式。聚甲醛就是这种**同质多晶现象(polymorphism)**的一个例子。其中还可以发现图 2.4(b)所示的螺旋构象。它同样对应着全旁式构象，但扭角由第一种构象的接近 60°增加到了 77°。这两种螺旋的形成取决于结晶条件。原则上，在某个温度下，只有特定的构象是稳定的，另一种是亚稳的。退火可以促进亚稳态向稳定态的转变，但这种转变通常动力学受阻，因此判断哪种构象更稳定常常变得很困难。

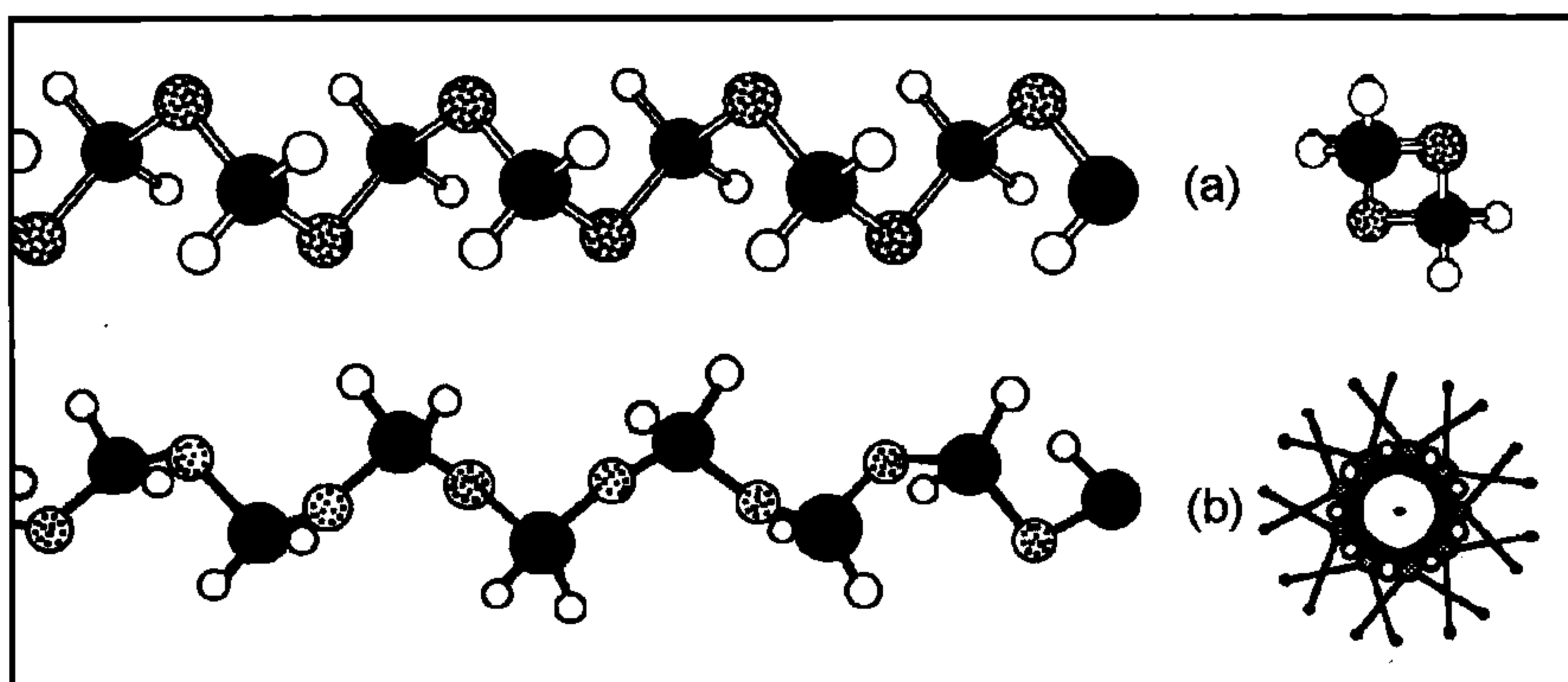


图 2.4　聚甲醛形成两种螺旋：2/1-螺旋(a)和 9/5-螺旋(b)。侧视图(左)和沿轴视图(右)

关于如何描述一个给定的螺旋，我们已有基础。可以参照螺旋对称性，考虑使分子重合的螺旋操作。螺旋操作包含了转某个角度 $\Delta\zeta$，同时有纵向的位移 Δz。

这两个值描述了从一个单体单元到另一个相邻的单体单元的运动，即**外螺旋参数(external helix parameters)**。对聚乙烯而言，$\Delta\zeta=180°$，$\Delta z=1.27Å$；对聚四氟乙烯，$\Delta\zeta=166°$，$\Delta z=1.31Å$，两种形态的聚甲醛分别有 $\Delta\zeta=180°$，$\Delta z=1.78Å$ 和 $\Delta\zeta=200°$、$\Delta z=1.93Å$。外螺旋参数是**内螺旋参数(internal helix parameters)**的函数，后者由键的旋转角给出。在假设键长和键角都是常数的前提下，内外螺旋参数之间的相关性可以由几何关系导出。

一些高分子形成的螺旋比较简单，$\Delta\zeta$ 是 360°的分数，如 180°、120°或 90°。它们被称为 $m/1$ 螺旋，m 表示旋转 360°需要的单体单元数。例如：聚丙烯、聚苯乙烯、聚-1-丁烯都形成 3/1 螺旋。聚乙烯全反式构象和聚甲醛全旁式构象对应 2/1 螺旋。另一类螺旋形式是 m/n 螺旋，顾名思义，意思是 m 个单体单元平均分配到 n 圈中。

非常有趣的是，$n>1$ 的高分子常常不能用较小 m 和 n 来描述为 m/n 螺旋。聚四氟乙烯和第二种形式的聚甲醛就是这种情况。聚四氟乙烯螺旋常被称为13/6螺旋，也就是说 13 个 CF_2 单元分配到 6 圈中。这样就得到了 $\Delta\zeta$ 的测量值，即

$$360° \times 6 \div 13 = 166°$$

同样，聚甲醛的第二种构象的描述也不是简单的，即 9/5 螺旋。如果我们回想链旋转的原因，这样的结果就不足为怪了。螺旋构象代表了分子内相互作用能最低，这个最低能量可能是由相互竞争的力导致的。于是，测得的内螺旋参数并不总是与一个简单的外螺旋结构相关。

同样有趣的是，更高精度的测量表明，即使聚四氟乙烯用 13/6 螺旋、聚甲醛用 9/5 螺旋来描述，这种描述也只是近似。对数据的修正表明，有必要用更大数字的特征比 m/n。聚四氟乙烯的电子衍射表明它是 413/219 螺旋。这意味着什么呢？的确，它们可以定性看作结构上质的改变。与其说这么大数字的 m/n 代表了螺旋的精确结构，不如认为这种螺旋结构并没有严格的周期性。这将意味着结晶态的聚四氟乙烯和聚甲醛都形成了**不规则螺旋(irrational helices)**。造成的结果是晶格在一个方向上缺少了周期性。我们也发现，链方向上有两个独立的长度标度，分别是每个单体单元的长度 Δz 和每个 360°周期的长度。这种结构一般被认为是**不相称的(incommensurate)**。在非高分子材料中也发现了同样的情况，如某些无机铁磁化合物，其位置和磁性有序表现出不同的周期性。

2.3 线 团

高分子链所可能采取的数目巨大的旋转异构态可以在液态实现。高分子在溶液中或在熔融状态下可以在不同的异构态之间互相转化，其分布服从玻尔兹曼统计规律。由于大多数构象是线团状的，人们认为液体状态下的高分子可以用无规线团来描述。

首先，人们可能认为对高分子性质的任何处理都不得不从其微观的化学结构出发，因为化学结构决定旋转异构态。这样，我们将不得不详细考察键长、键角、旋转势能、侧基的存在与长度等。这样处理必然不能一般化，而会随化合物的不同而改变。现在，一个最重要的事实是，在许多情况下人们可以忽略所有这些结构细节。确实，如果结构性质要求的精度比较低时，它们对化学组成的依赖性就消失了，这时相对应的长度分辨尺度是几纳米。在这种粗粒化图像中，高分子链变得彼此等同，并且有同样的行为。

图 2.5 是一个有限分辨率下的高分子线团。我们将会观察到一个看起来连续的弯曲链。我们选择一个曲线坐标 l，从 $l=0$ 的一端到 $l=l_{ct}$ 的另一端，用单位向量 $e(l)$ 描述不断变化的局部链的方向。

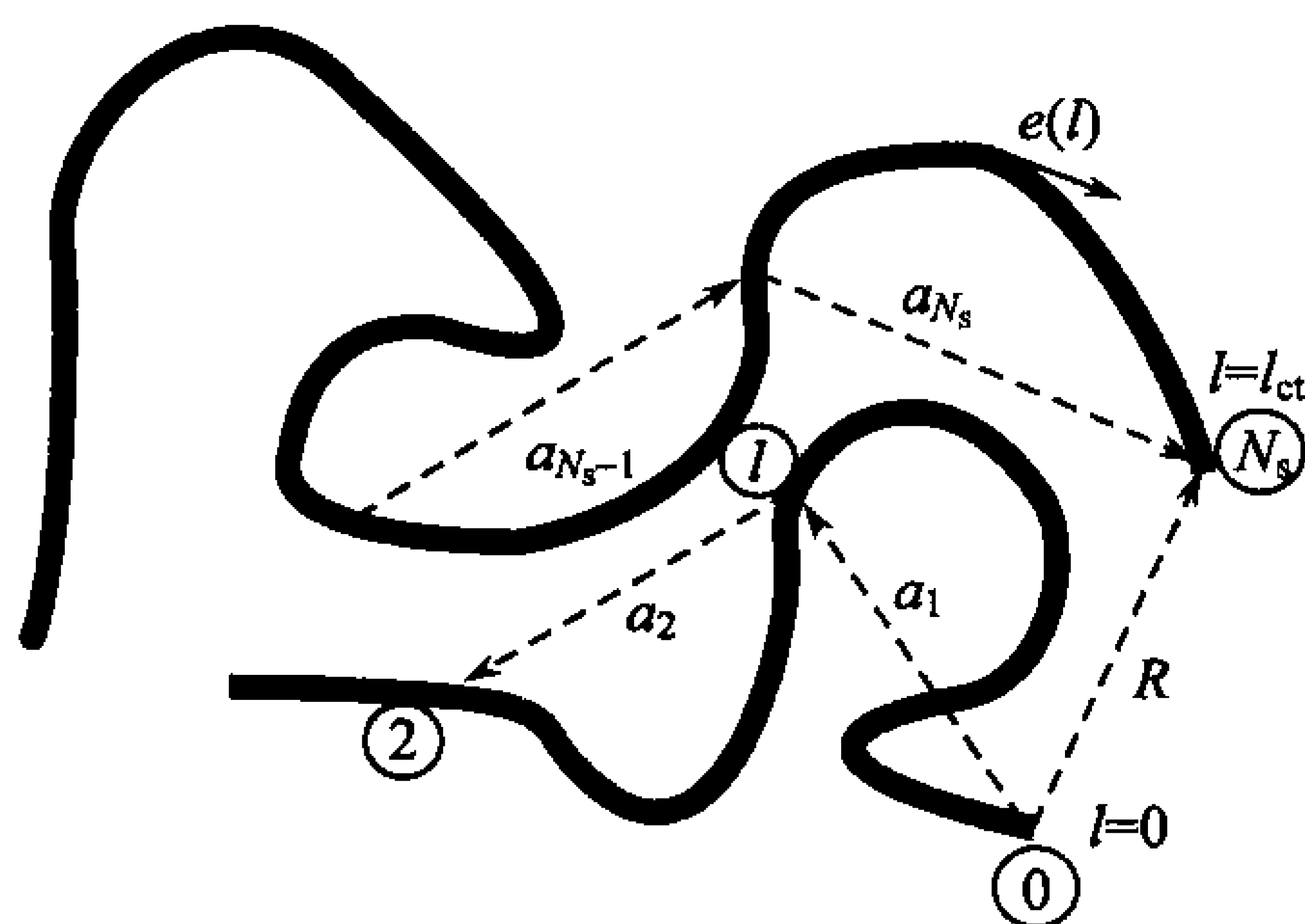


图 2.5 低分辨率下的高分子链[伸直长度 l_{ct}，局部链方向 e(l)]，与之相关联的高分子链具有 N_s 个自由连接链段，其连接点从 0 到 N_s 连接在一起

对于这样一条链可以说些什么呢？首先的一个有趣之处是链的内部柔顺性。高分子链可以很刚硬，很难把它弯曲，也可以很柔顺，呈线团状。为了找到一个描述链柔顺性的参数，我们先从**取向相关函数(orientational correlation function)**说起。这个函数用 K_{or} 表示，它描述了曲线距离为 Δl 两点之间链的方向的相关性。定义为

$$K_{or}(\Delta l) = \langle e(l)e(l+\Delta l)\rangle \quad (2.5)$$

这里和以后，尖括号表示大量数值的平均值，包括链的所有不同统计权重的构象。对于均聚物而言，K_{or} 同位置 l 无关，我们仅局限于讨论这种情况。图 2.6 是 K_{or} 的一般形状。由于链的柔顺性，取向相关性应该在 Δl 足够大时消失。因此

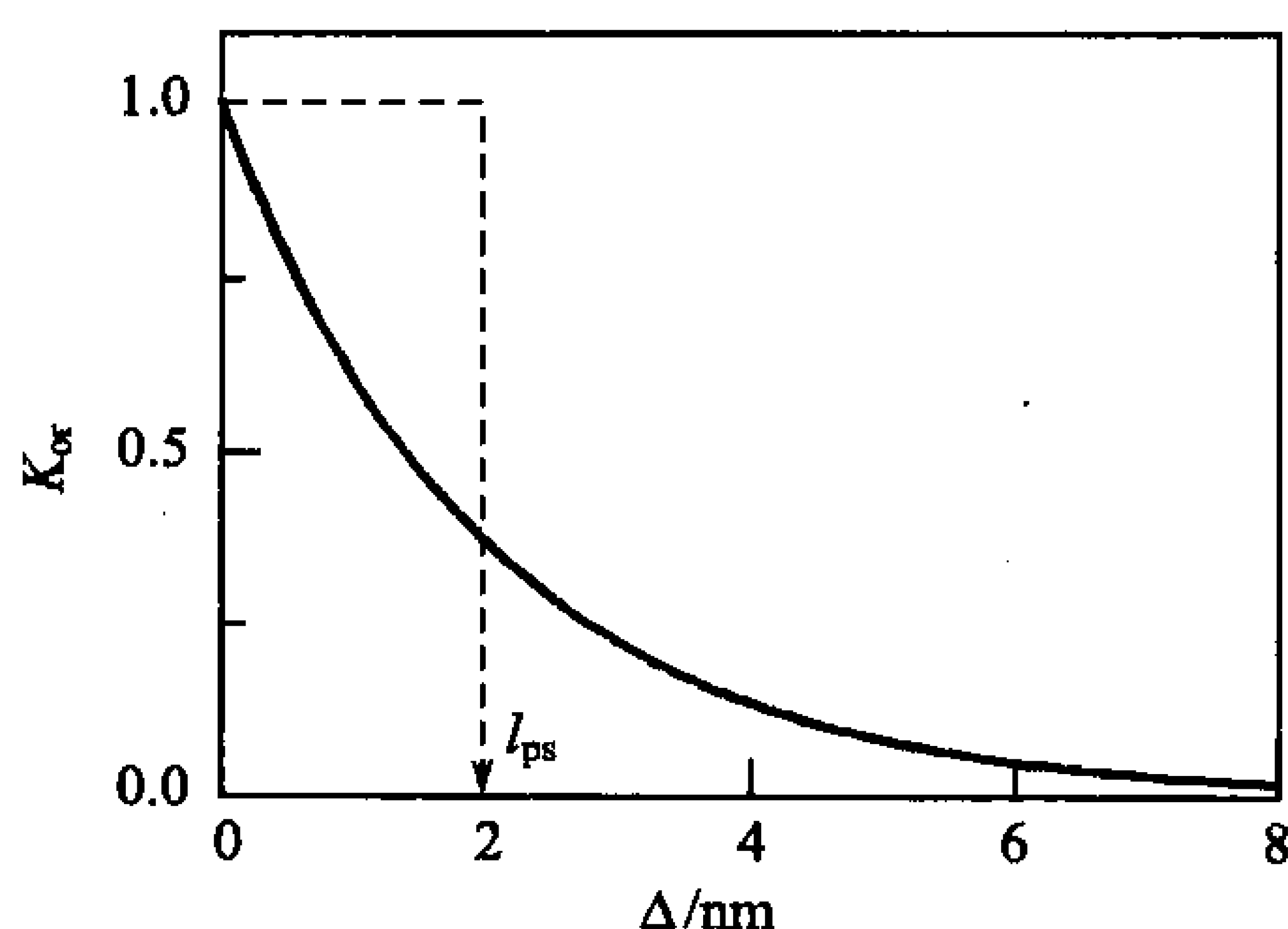


图 2.6 高分子链取向相关函数的图示。积分宽度决定持续长度值 l_{ps}

K_{or}趋向于0。

$$K_{or}(\Delta l \to \infty) \to \langle e(l)\rangle\langle e(l+\Delta l)\rangle = 0 \tag{2.6}$$

我们在寻找一个描述链刚性的参数。K_{or}的积分宽度是个不错的选择。这就是文献中所说的**持续长度(persistence length)**,用 l_{ps}表示:

$$l_{ps} = \int_0^\infty K_{or}(\Delta l)\mathrm{d}(\Delta l) \tag{2.7}$$

其次,主要的关注点是用统计方法得到的高分子链的整体性质。具体说就是研究链的构象分布。已经表明,对于粗粒化的链这个问题可以很容易解决。借助于以下步骤可以马上得到分布函数。我们把链分成长度相等的子链,其长度远大于 l_{ps}。那么如图2.5所示,可把链看作由一系列连接子链结点的矢量组成($\boldsymbol{a}_1$,$\boldsymbol{a}_2$,…,$\boldsymbol{a}_{N_s}$)由此我们创造了一个由 N_s 个直的单元组成的分段链。现在,我们暂不讨论一个连续弯曲的链的统计性质,而先讨论这个分段链的分布函数。显然,就整体性质而言,两者是一致的。有意义的讨论集中在连接任意两个结点矢量的分布函数。有一对结点特别重要,即分子链的两个末端端点,将连接起来得到末端距矢量 $\boldsymbol{R}$。考虑这种情况,$\boldsymbol{R}$ 的分布函数可以直接表示出来。因为我们选择的子链长度大于持续长度,分段链的矢量 $\boldsymbol{a}_i$ 间没有取向相关性。这种**自由连接的分段链(freely jointed segments chain)**形式上同悬浮在液体中作布朗运动的粒子是相同的。后者做完全不相关的扩散运动。链段也是如此。众所周知,布朗粒子位移的分布函数是高斯函数,因此,可采用同样方法来处理高分子的问题。

因此,初看起来高分子体系可以很容易地进行处理了。然而,这还不是全部的事实。仔细再想想就会发现我们忽略了重要的一点:允许把链段看作布朗运动的前提是单体单元的体积可以忽略。然而同布朗粒子不同的是,由于组成高分子链的单体单元有一定的体积,它们不可能重复占据同一个位置。结果怎么样呢?结果确实很严重,因为**排除体积(excluded volume)**不是使情况改变了一点点,而是完全改变了。由于单体单元有一定尺寸,把聚合物中的问题等价看作扩散运动不再有效。排除体积相互作用在分子链上相距任意距离的两个单体单元间都是存在的,因而它具有长程力的本质,于是引起了行为的质变。直觉上比较清楚,排除体积相互作用的结果应该是引起链的扩张,但怎么定量描述这种效果呢?直到1972年以前,这都算得上是一个主要的问题,但随后就由 de Gennes 一举解决了,他指出这个问题等同于物理上可解决的临界现象问题。借助于这个基本的解决办法,排除体积效应进一步在实验上、理论上和计算机模拟上进行了分析。研究得出了第二个重要的结论:所有的**扩张链(expanded chains)**都具有共同的性质,可以用简单的幂律来描述。

既然所有的单体单元都有一定的尺寸,这时人们可能想知道具有高斯性质的

链究竟是否存在。事实上,在两种情况下确实存在。首先,人们发现某些溶剂,称为**θ 溶剂(theta solvents)**,其中单体单元之间的排除体积相互作用的影响被有效地消除了。第二种情况更令人吃惊,Flory 在高分子科学发展的初期从理论上预测,在熔体中高分子链表现为其单体不占有体积。确实,在很久以后人们才用中子散射实验证明了这种观点是对的。

总结一下,可以说,在几个纳米尺度之上高分子链的性能同其化学结构无关。由此可以分成有相同的行为的**普遍的两大类(universality classes)**。

(1) 高斯链或者说**理想链(ideal chains)**,没有排除体积相互作用;

(2) **扩张链(expanded chains)**,代表其他情况。

严格地说,必须对这种说法加些限制。事实上,所有的高分子链都必属于这两类中之一的说法,仅在摩尔质量非常大时是正确的,$M\rightarrow\infty$时才严格成立。真实链,特别是摩尔质量中等时,往往表现出中间结构,表明处于混合状态,这时链特性取决于长度尺度的选择。例如,链可能在整体上表现为扩张,但部分上又服从高斯统计,或者链可能在低摩尔质量时像直棒,但在高摩尔质量时变为理想的线团。本章稍后讨论的**持续链(persistent chain)**模型就是用来处理后一种情况的。第一种链行为在下面也会给出一些例子。

2.3.1 理想链

基于上面介绍的自由连接链段模型,我们首先来更详细地处理理想链。用数字 0 到 N_s 来标记结点,如图 2.5 所示。结点 i 和 j 之间的距离可以由式(2.8)给出:

$$\boldsymbol{r}_{ij}=\sum_{l=i+1}^{j}\boldsymbol{a}_l \tag{2.8}$$

末端距矢量 $\boldsymbol{R}$ 为

$$\boldsymbol{R}=\sum_{l=1}^{N_s}\boldsymbol{a}_l \tag{2.9}$$

人们感兴趣的是分布函数:

$$p(\boldsymbol{R})\mathrm{d}^3\boldsymbol{R}$$

它表示了末端点处于距离 $\boldsymbol{R}$ 的 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{R}$ 的体积元内的概率。分布函数是各向同性的,只与

$$R=|\boldsymbol{R}|$$

有关,它是归一的

$$\int p(\boldsymbol{R})\mathrm{d}^3\boldsymbol{R}=1 \tag{2.10}$$

上面已经解释过，$p(\boldsymbol{R})$同布朗粒子经过 N_s 步无规行走后位移的分布函数相同。后者可以在许多统计物理学教科书中找到：它是一个高斯函数，具体形式为

$$p(\boldsymbol{R}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle R^2\rangle}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2\rangle}\right) \tag{2.11}$$

图 2.7 描述了这种函数依赖性

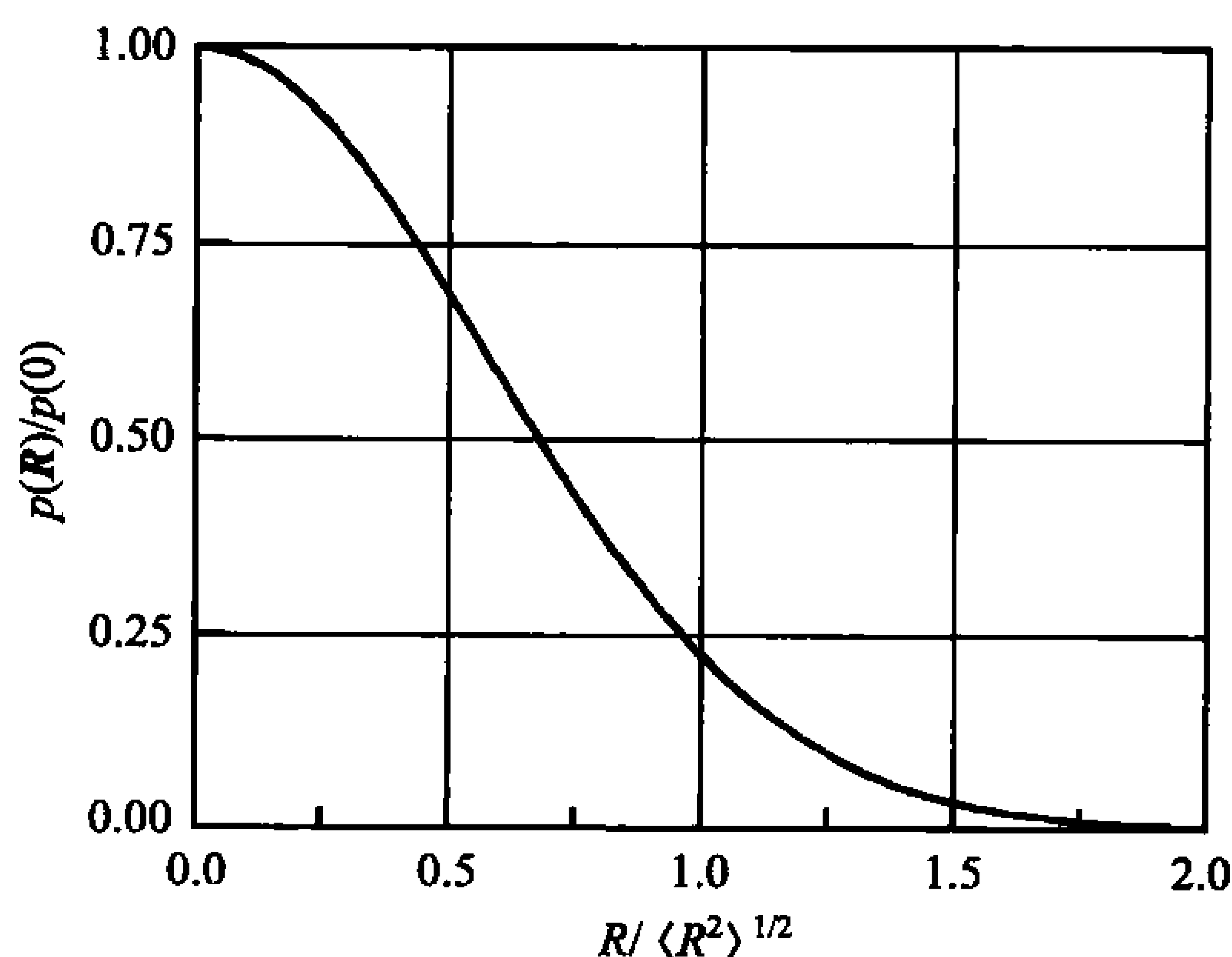


图 2.7 理想链的末端距矢量 $\boldsymbol{R}$ 的高斯分布函数

值得注意的是，式(2.11)仅包含一个参数，称为均方末端距$\langle R^2\rangle$，同 $p(\boldsymbol{R})$的关系是

$$\langle R^2\rangle = \int_{R=0}^{\infty} p(\boldsymbol{R})R^2 4\pi R^2 \mathrm{d}R \tag{2.12}$$

$\langle R^2\rangle$可以由自由连接链段直接计算：

$$\langle R^2\rangle = \left\langle\left(\sum_{l=1}^{N_s}\boldsymbol{a}_l\right)^2\right\rangle = \left\langle\sum_{l,l'=1}^{N_s}\boldsymbol{a}_l\cdot\boldsymbol{a}_{l'}\right\rangle \tag{2.13}$$

由于

$$\langle\boldsymbol{a}_l\cdot\boldsymbol{a}_{l'}\rangle = \langle|\boldsymbol{a}_l|^2\rangle\delta_{ll'} \tag{2.14}$$

得到：

$$\langle R^2\rangle = N_s\langle|\boldsymbol{a}_l|^2\rangle \tag{2.15}$$

处理高分子链时，人们需要一个参数 R_0 来描述一条高分子链在液相时的体积大小，定义为

$$R_0 = \langle R^2\rangle^{1/2} \tag{2.16}$$

而且，如果我们引入平均链段长度 a_s：

$$a_s = \langle|\boldsymbol{a}_l|^2\rangle^{1/2} \tag{2.17}$$

它等于子链平均直径，我们得到了第一个重要的结果，即聚合物分子链的尺寸和链段数的关系：

$$R_0 = a_s N_s^{1/2} \tag{2.18}$$

链内两结点间距离矢量 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 的分布函数也有类似的形式：

$$p(\boldsymbol{r}_{ij}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle r_{ij}^2\rangle}\right)^{3/2} \exp - \left(\frac{3r_{ij}}{2\langle r_{ij}^2\rangle}\right) \tag{2.19}$$

其中

$$\langle r_{ij}^2\rangle = | i-j | \langle | a_l |^2\rangle = | i-j | a_s^2 \tag{2.20}$$

用这种粗粒化的自由连接链段模型表示某个高分子是有些含糊的，因为这时只要求选定的子链的伸直长度大于持续长度 l_{ps}。子链的选择不同意味着 N_s 和 a_s 的值不同。然而所有这些值都应该得到相同的 R_0^2。对两种不同的选择，N_s、a_s 和 $N_s{}'$、$a_s{}'$，有

$$N_s a_s^2 = R_0^2 = N_s{}' a_s'^2 \tag{2.21}$$

因此

$$\frac{N_s}{N_s{}'} = \frac{a_s'^2}{a_s^2} \tag{2.22}$$

对结点 i、j 之间的链段数 $N_s(i,j)$，有类似公式成立。若将子链尺寸由 a_s 改为 $a_s{}'$，相应地，必须改变子链的数目：

$$\frac{N_s(i,j)}{N_s{}'(i,j)} = \frac{a_s'^2}{a_s^2} \tag{2.23}$$

这些公式使对典型的自由连接链进行重新标度成为可能，这表明了理想链的一个重要基本性质，即**自相似(self-similarity)**。自相似在这里的意思是同长度、尺度的选择无关，即同分辨能力无关，理想链总是表现出同一种内部结构，这种结构中所有的内部位移矢量都呈高斯分布。这种结构特性不随长度、尺度的改变而改变。

自相似是**分形物体(fractal objects)**的基本性质，理想链就是一个很好的例子。理想链的分形维数可以直接推出。如果从高斯链内的一点走 n_s 步，平均位移的量级是

$$r(n_s) \approx a_s n_s^{1/2} \tag{2.24}$$

反之，一个半径为 r 的球包含的单体单元数目 n 为

$$n \propto n_s \propto r^2 \tag{2.25}$$

定义下面一般式中质量和直径关系的指数为分形维数 d：

$$n \propto r^d \tag{2.26}$$

因此，理想链：

$$d = 2 \tag{2.27}$$

我们看到，对应于分形维数 $d=2$，占据三维空间的高分子链仅仅是部分充满这个空间。造成的一个结果是高分子链占据的尺寸为 R_0 的体积中的单体单元密度 c_m 随着聚合度 N 的增加而减小：

$$c_m(N) \approx \frac{N}{R_0^3} \propto \frac{1}{N^{1/2}} \tag{2.28}$$

自相似性仅在有限尺度内存在，认识到这点很重要。显然，尺度上限是分子尺寸 R_0，另一方面，存在下限，即持续长度。

通过加上第二个条件可以去掉自由连接链模型中选择的任意性。为此，可以借助真实链完全伸直形式下的长度 R_{max}，得到第二个条件公式：

$$R_{max} = N_s a_s \tag{2.29}$$

这表明模型链和真实链不仅在尺度上是一致的，有以下关系：

$$\langle R^2 \rangle = N_s a_s^2 \tag{2.30}$$

而且伸直长度上也是一致的。两个方程结合起来得到了一个特殊的链段长度 a_s，称为**库恩长度(Kuhn length)** a_K，由式(2.31)确定：

$$a_s = a_K = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} \tag{2.31}$$

显然，库恩长度表征了高分子链的刚性，刚性大的链的 a_K 值较大，完全刚性的链 $a_K = R_{max}$。人们可能认为，并且确实已经发现，持续长度同库恩长度之间有密切的关系，稍后将会讨论[参见式(2.128)]：

$$a_K = 2l_{ps}$$

另外一个相关的参数，称为**特征比(characteristic ratio)**，由 Flory 引入，定义为

$$C_\infty = \frac{\langle R^2 \rangle}{N a_b^2} \tag{2.32}$$

这里 a_b^2 代表一个单体单元在主链上所有键长的平方和：

$$a_b^2 = \sum_i a_i^2 \tag{2.33}$$

当聚合度较低时，这个比值不是常数而是随聚合度 N 的不同而变化。当 N 值很大时，达到了一个渐近值，这时被称为 C_∞。当主链由自由连接的键组成时，C_∞ 等于 1，而对于真实的高分子，键角是固定的，C—C 键旋转也受到限制，这个值在 4～12 之间。这在后续的章节中将会说明[参见式(8.167)]，测量 θ 溶剂中聚合物溶液的黏度可以用来测量 C_∞。表 2.1 中是用这种方法求得的一些聚合物的 C_∞ 值。

表中也给出了相应的溶剂和温度，因为 θ 体系不同 C_∞ 值可能有所不同。

表 2.1　根据 θ 条件和特定温度下黏度值推出的某些高分子的特征比 C_∞（数据来自 Flory）

聚合物	溶剂	T/℃	C_∞
polyethylene	dodecanol-1	138	6.7
polystyrene(atactic)	cyclohexane	35	10.2
polypropylene(atactic)	cyclohexane	92	6.8
polyisobutylene	benzene	24	6.6
poly(vinylacetate)(atactic)	*i*-pentanone-hexane	25	8.9
poly(methylmethacrylate)(atactic)	various solvents	4-70	6.9
poly(oxyethylene)	aqueous K_2SO_4	35	4.0
poly(dimethylsiloxane)	butanone	20	6.2

借助于 C_∞，得到了联系聚合物尺寸 R_0 和聚合度 N 之间的**标度律(scaling law)**，即

$$R_0^2 = \langle R^2 \rangle = C_\infty a_b^2 N \tag{2.34}$$

或

$$R_0 = a_0 N^{1/2} \tag{2.35}$$

其中

$$a_0 = a_b C_\infty^{1/2} \tag{2.36}$$

式(2.35)表示了 R_0 和 N 的标度关系：如果我们使 N 增加到原来的 2 倍，R_0 将会增加到原来的 $2^{1/2}$倍。可以看到，标度是一种幂律依赖关系，标度因子是幂指数。

有限链长的精确分布函数

把式(2.19)作为分布函数 $p(\boldsymbol{R})$是基于这样的假设：即自由连接链的无规行走等同于布朗粒子的运动。我们曾指出这种等同性由于排除体积作用而消失了，然而这并不是这样处理问题的唯一可能的缺陷。通过研究 R 很大时链的性质，我们发现高斯函数并没有消失，而实际上可以推广到无穷大。另一方面，对于模型链，存在上限

$$R = R_{\max} = N_s a_s \tag{2.37}$$

此时，链已经完全伸直，不能再拉长。通过分析这个问题推导出含有有限链段的链的末端距精确的分布函数是可能的。然后可以同高斯函数相比较。

含 N_s 个长为 a_s 的自由连接链段的链的分布函数可以表示为

$$p(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{Z}\int_{\sum_l \boldsymbol{a}_l = \boldsymbol{R}} \mathrm{d}^3\boldsymbol{a}_1 \cdot \mathrm{d}^3\boldsymbol{a}_2 \cdots \mathrm{d}^3\boldsymbol{a}_{N_s} \tag{2.38}$$

Z表示配分函数

$$Z = \int_{a_1} d^3 \boldsymbol{a}_1 \cdot \int_{a_2} d^3 \boldsymbol{a}_2 \cdots \int_{a_{N_s}} d^3 \boldsymbol{a}_{N_s} = (4\pi a_s^2)^{N_s} \tag{2.39}$$

式(2.38)中积分包括所有产生末端距矢量 $\boldsymbol{R}$ 的所有的链构象$\{\boldsymbol{a}_l\}$。

我们可以导出 p 经傅里叶变换的精确表达式:

$$p(\boldsymbol{q}) = \int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qR})p(\boldsymbol{R})d^3\boldsymbol{R} \tag{2.40}$$

由于积分涵盖了 $\boldsymbol{R}$ 的所有值,可以省略式(2.38)积分式的积分限,故所有方向的链段都被包括在内,$p(\boldsymbol{q})$可以写成:

$$\begin{aligned} p(\boldsymbol{q}) &= \frac{1}{(4\pi a_s^2)^{N_s}} \int_{\{a_l\}} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\sum_l \boldsymbol{a}_l) d^3\boldsymbol{a}_1 d^3\boldsymbol{a}_2 \cdots d^3\boldsymbol{a}_{N_s} \\ &= \frac{1}{(4\pi a_s^2)^{N_s}} \left[\int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qa}) d^3\boldsymbol{a}\right]^{N_s} \end{aligned} \tag{2.41}$$

可以计算一个链段的所有方向的积分。采用球坐标表示 $\boldsymbol{a}(|\boldsymbol{a}|=a_s,\vartheta,\varphi)$,轴($\vartheta=0$)同 $\boldsymbol{q}$ 平行,得:

$$\begin{aligned} \int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qa}) d^3\boldsymbol{a} &= a_s^2 \int_{\vartheta,\varphi} \exp(-\mathrm{i}qa_s, \cos\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= a_s^2 2\pi \int_{x=\cos\vartheta=-1}^{1} \exp(-\mathrm{i}xqa_s) dx \\ &= \frac{a_s 4\pi}{q} \sin(qa_s) \end{aligned} \tag{2.42}$$

得到了 $p(\boldsymbol{q})$的解析表达式:

$$p(\boldsymbol{q}) = \left(\frac{\sin(qa_s)}{qa_s}\right)^{N_s} \tag{2.43}$$

傅里叶逆变换得到 $p(\boldsymbol{R})$的分布函数:

$$p(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{qR}) \left(\frac{\sin(qa_s)}{qa_s}\right)^{N_s} d^3\boldsymbol{q} \tag{2.44}$$

式(2.44)可以做数值计算。图 2.8 是一个例子,给出了较短的链 $N_s=5$ 的计算结果。把它同$\langle R^2 \rangle(=N_s a_s^2=R_{\max}^2/N_s)$值相同的高斯链相比较。可以看到,$R<R_{\max}$时两个式子给出了几乎相同的结果。另外,$R>R_{\max}$时高斯分布函数的贡献可以忽略。

从这个结果我们可以得出这样的结论:在处理没有排除体积的高分子链时,如在熔体中或者在没有排除体积作用的溶液中时,用高斯分布函数来描述总是可以的。然而有些情况下需要用精确的公式。橡胶弹性或对聚合物的屈服性质的处理

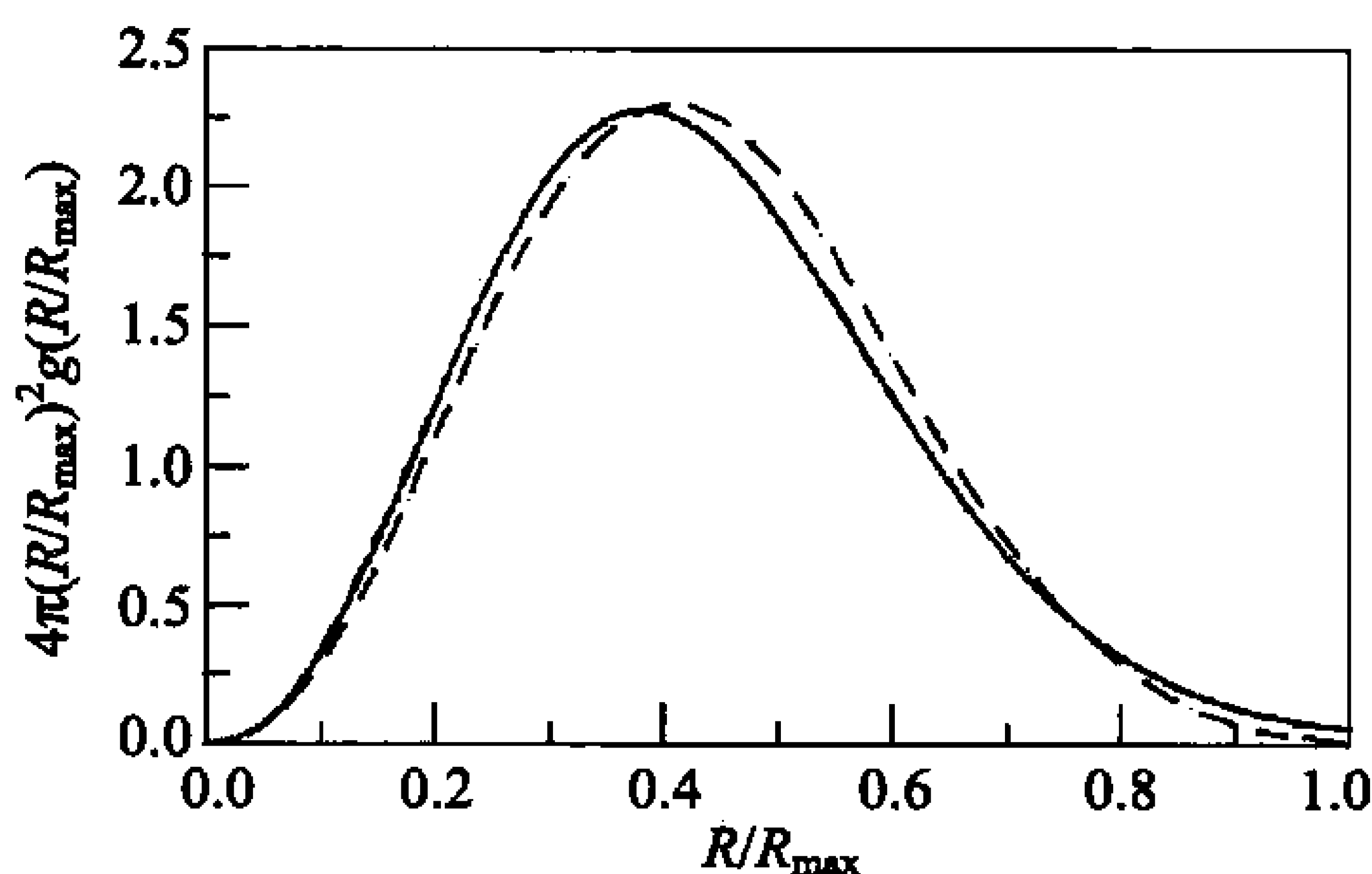


图 2.8 具有 5 个自由连接链段(虚线)的高分子链末端距矢量的精确分布函数。实线是具有相同$\langle R^2\rangle$值的高斯分布函数

受到有限链的伸展能力的限制。这里,形变较小时可以用高斯近似,处理大形变时有必要用精确的表达式。

布朗链

这里出现的问题是:哪些体系真正服从式(2.11)的高斯分布函数?有一个正式的答案,分段链处于如下极限构型时,即链段数目趋于无限

$$N_s \to \infty$$

而且链段长度 a_s 趋于 0

$$a_s \to 0$$

这两个参数互相抵消,结果均方末端距保持不变

$$N_s a_s^2 = R_0^2 = 常数$$

这是纯数学的方法,得到的是数学上的物体而并非真实的高分子链。注意这个物体的伸直长度趋于无穷大。

$$l_{ct} = N_s a_s = \frac{R_0^2}{a_s} \to \infty (当\ a_s \to 0\ 时) \tag{2.45}$$

并且这种特性仍然在高斯分布函数中出现。

我们创造出来的这个物体称为**布朗链(Brownian chain)**,它只有一个参数,就是均方末端距$\langle R^2\rangle$。尽管定义为一种数学上的极限结构,布朗链可能在某个范围内确实代表了真实的高分子链。这个尺度范围是大于持续长度并且小于链尺寸R_0。布朗链正确地反映了真实链的分形性质,与真实链不同之处在于它把这些分形性质的尺度扩展到零距离了。

在高分子理论中,人们进一步引入了**无限布朗链(infinite Brownian chain)**,它对应于$\langle R^2\rangle\to\infty$的过程。借助于这种方法,自相似的上限也被移除了,现在我们得到了一个在所有长度尺度上都自相似的物体。这恰恰就是物理体系处于临界点时的情况。因此,无限布朗链代表了一种完全的临界物体,结果影响深远。现在为处理临界现象而发展的那些有效的理论工具也可以用来处理高分子体系了。特别是,可以得出某些结构特征同聚合度之间标度关系的标度律。上面已经讨论过,标度律的数学形式总是表现为幂律关系,我们在式(2.35)已经遇到一个例子了。

$$R_0 = a_0 N^{1/2}$$

我们通过简单的讨论可以推出这个关系,但也可以基于临界体系的基本性质而用一般的方法得到。基于以上讨论,用基本相同的方法,如处理铁磁体在居里温度附近的临界性质所用的方法,可以将其他性质和其他情况中的标度律推导出来。

我们现在要结束这方面讨论了，因为再扩展下去无疑将会超出我们的范围。但引入数学上的物体如无限布朗链是很有帮助的，这一点可能已经很清楚了。尽管它们不是真实的，应用它们却可能是成功的，因为对它进行一系列的推广会立即把我们带回到真实高分子体系的世界。

德拜结构函数

高分子体系结构的观测很多是来自散射实验，因此我们不得不考虑单根理想链的散射性质。我们将会看到，相关的散射函数可明确地公式化，然后用来分析实验数据。我们的处理基于一般散射理论，特别是附录里给出的式(A. 21)，缺乏这方面知识的读者应该先学习 A. 1. 1 部分作为简单入门。

首先考虑自由连接链的链段的成对分布函数。对一个有 N_s 个链段的链来说，成对分布函数 $g_s(\boldsymbol{r})$可以表示为

$$g_s(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{N_s}\sum_{m=-(N_s-1)}^{N_s-1}(N_s - |m|)\left(\frac{3}{2\pi|m|a_s^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3r^2}{2|m|a_s^2}\right) \quad (2.46)$$

这里 $g_s(\boldsymbol{r})$通过加和所有的链段对得到，它们之间的距离用(较低的)相邻的结点来确定($m=0$ 的贡献为 δ 函数)。存在数目为 $N_s-|m|$、距离为 m 的链段对，它们的分布函数相同，如式(2. 19)和式(2. 20)所示。用积分来近似代替求和：

$$\sum_{m=-(N_s-1)}^{N_s-1} \to \int_{m=-(N_s-1)}^{N_s-1}\mathrm{d}m \approx 2\int_{m=0}^{N_s}\mathrm{d}m$$

引入下面的代换：

$$u' = \frac{ma_s^2}{r^2} \text{ 和 } u = \frac{N_s a_s^2}{r^2} = \frac{R_0^2}{r^2} \quad (2.47)$$

得到：

$$g_s(\boldsymbol{r}) = 2\frac{N_s}{R_0^3}\frac{R_0}{r}\int_{u'=0}^{u}\left(1-\frac{u'}{u}\right)\left(\frac{3}{2\pi u'}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3}{2u'}\right)\mathrm{d}u' \quad (2.48)$$

$$= \frac{N_s}{R_0^3}\tilde{g}_0\left(\frac{r}{R_0}\right) \quad (2.49)$$

单体的成对分布函数为

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{N}{N_s}g_s(\boldsymbol{r}) \quad (2.50)$$

得

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{N}{R_0^3}\tilde{g}_0\left(\frac{r}{R_0}\right) \quad (2.51)$$

根据这个结果，理想链的成对分布函数由一个一般函数 $\tilde{g}_0$ 给出，它依赖于无因次的量 r/R_0。在这种简化处理下，所有的理想链都变得等价了。值得注意的是，$\tilde{g}_0$

的积分是归一的，因为：

$$\int g \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = N \tag{2.52}$$

得

$$\int \tilde{g}_0\left(\frac{r}{R_0}\right)\mathrm{d}^3\left(\frac{\boldsymbol{r}}{R_0}\right) = 1 \tag{2.53}$$

大分子内的距离，即 $r/R_0 \ll 1$ 的行为具有典型特征。这时式(2.48)中的积分可以用 $u \to \infty$ 时的值来代替，得到：

$$g(\boldsymbol{r}) \propto \tilde{g}_0\left(\frac{r}{R_0} \ll 1\right) \propto \frac{1}{r} \tag{2.54}$$

式(2.54)体现了一种幂律特性。上一节已经指出了高分子理想链具有自相似的本质。幂律准确地反映了这种性质，因为如果我们在描述 $\boldsymbol{r}$ 时改变单位长度，函数 $g(r) \propto 1/r$ 的形状仍保持不变。

下面我们推导理想链的结构函数。它可以在稀溶液中测量，当单体单元的平均密度很低时：

$$\langle c_{\mathrm{m}} \rangle \approx 0 \tag{2.55}$$

利用式(2.50)，一般式(A.21)变为

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{N}{N_{\mathrm{s}}}\int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) g_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} \tag{2.56}$$

如果我们对式(2.46)的高斯链进行傅里叶变换，我们会得到：

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{2N}{N_{\mathrm{s}}^2}\int_{m=0}^{N_{\mathrm{s}}} (N_{\mathrm{s}} - m)\exp\left(-\frac{m a_{\mathrm{s}}^2 q^2}{6}\right)\mathrm{d}m \tag{2.57}$$

这里，我们仍用积分代替加和。作如下代换：

$$\nu' = \frac{m a_{\mathrm{s}}^2 q^2}{6} \text{ 和 } \nu = \frac{N_{\mathrm{s}} a_{\mathrm{s}}^2 q^2}{6} = \frac{R_0^2 q^2}{6} \tag{2.58}$$

得到：

$$S(\mathbf{q}) = N\frac{2}{\nu}\int_{\nu'=0}^{\nu}\left(1 - \frac{\nu'}{\nu}\right)\exp(-\nu')\mathrm{d}\nu' \tag{2.59}$$

积分可以求解，结果往往用式(2.60)表示：

$$S(\boldsymbol{q}) = N S_{\mathrm{D}}(q) \tag{2.60}$$

其中：

$$S_{\mathrm{D}}\left(\nu = \frac{R_0^2 q^2}{6}\right) = \frac{2}{\nu^2}[\exp(-\nu) + \nu - 1] \tag{2.61}$$

S_D 被称为一条理想链的**德拜结构函数(Debye structure function)**,如图 2.9 所示。同成对分布函数一样,德拜结构函数也可以用简化形式来表达,ν 作为一般变量。成对分布函数公式和散射规律都表明所有的理想链都是相似的,区别仅在于长度尺度 R_0 不同。

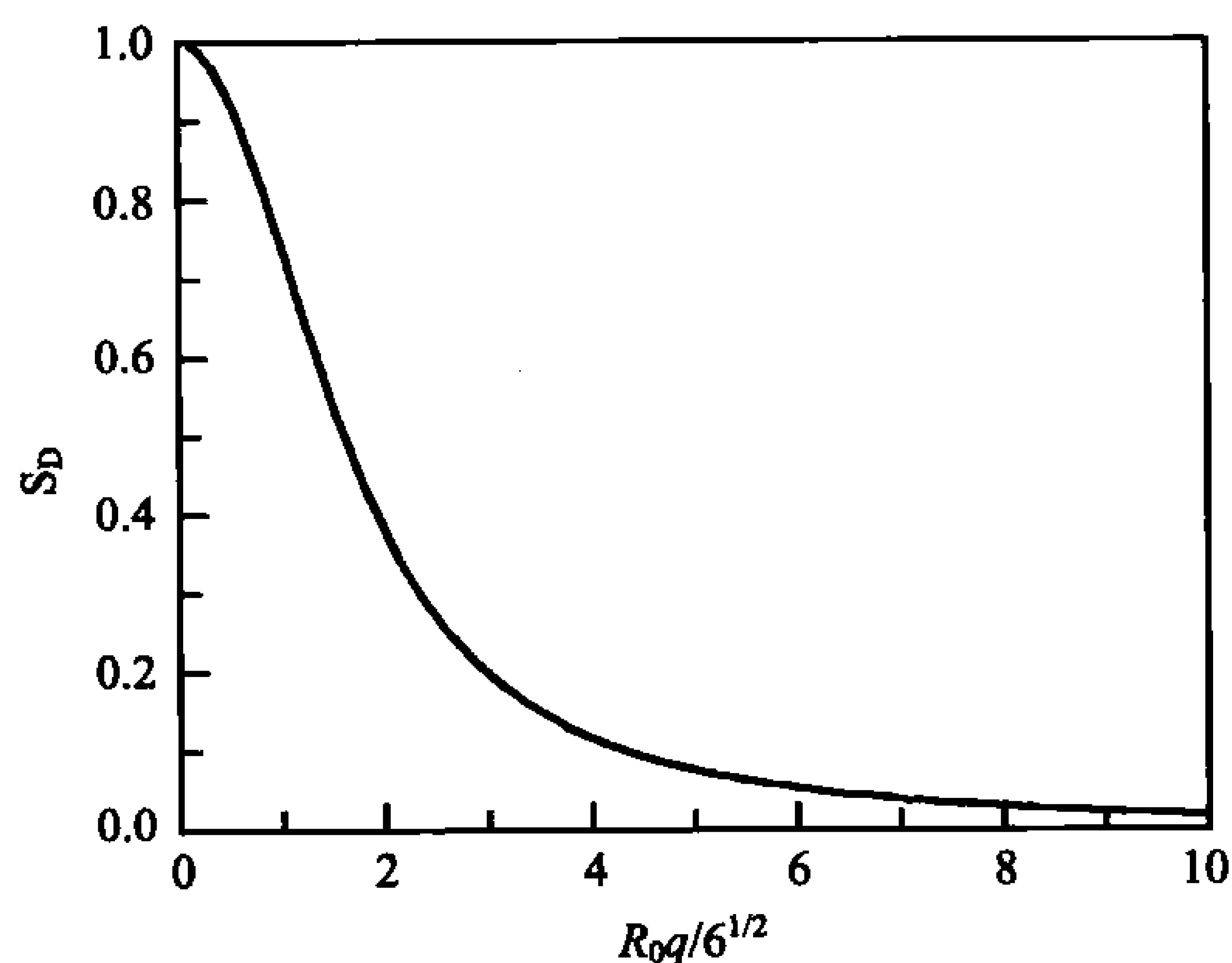


图 2.9 尺寸 R_0 的理想链的德拜结构函数

S_D 的一些性质值得注意,这些性质是直接分析实验结果的基础。首先,考虑 $\nu\to0$ 的极限性质,集中在倒易空间原点附近的数据,即在小的散射角范围内。式(2.61)级数展开得到:

$$S_D(\nu\to0)=1-\frac{\nu}{3}\cdots \tag{2.62}$$

实验结果通常是用 S^{-1}对 q^2 的曲线来表示,根据等价公式:

$$S^{-1}(q^2)=N^{-1}\left(1+q^2\frac{R_0^2}{18}+\cdots\right) \tag{2.63}$$

式(2.63)例证了 **Guinier 定律(Guinier's law)**,这个定律经常应用在稀的胶粒体系的散射实验中。如附录 3.1 节所说明的,分析小角散射实验数据可以确定胶体粒子的质量,在此处是指摩尔质量或聚合度,以及胶体粒子的尺寸,这里指 R_0。附录中式(A.71)给出了一般表达式:

$$S(q^2)=N\left(1-q^2\frac{R_g^2}{3}+\cdots\right)$$

或

$$S^{-1}(q^2)=N^{-1}\left(1+q^2\frac{R_g^2}{3}+\cdots\right)$$

其中包含了**回转半径(radius of gyration)**,用 R_g 表示。对于一个含 N 个单体单元的链,R_g 定义为

$$R_g^2=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_c|^2\rangle$$

其中 $\boldsymbol{r}_c$ 表示重心位置:

$$\boldsymbol{r}_c=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i$$

附录中也证明,上式等价于:

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_{i,j=1}^{N}\langle |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^2\rangle$$

与式(2.63)相比，式(A.71)表明对于一个理想链来说

$$R_{g,0}^2 = \frac{R_0^2}{6} \tag{2.64}$$

根据式(2.61)，德拜结构函数有极限特征：

$$S_D(\nu \to \infty) = \frac{2}{\nu} = \frac{12}{q^2R_0^2} \tag{2.65}$$

这里我们又发现了一个幂律关系，$S_D \propto 1/q^2$，实际上，它仅仅是以前讨论过的幂律 $g(r) \propto 1/r$ 经傅里叶变换的结果。

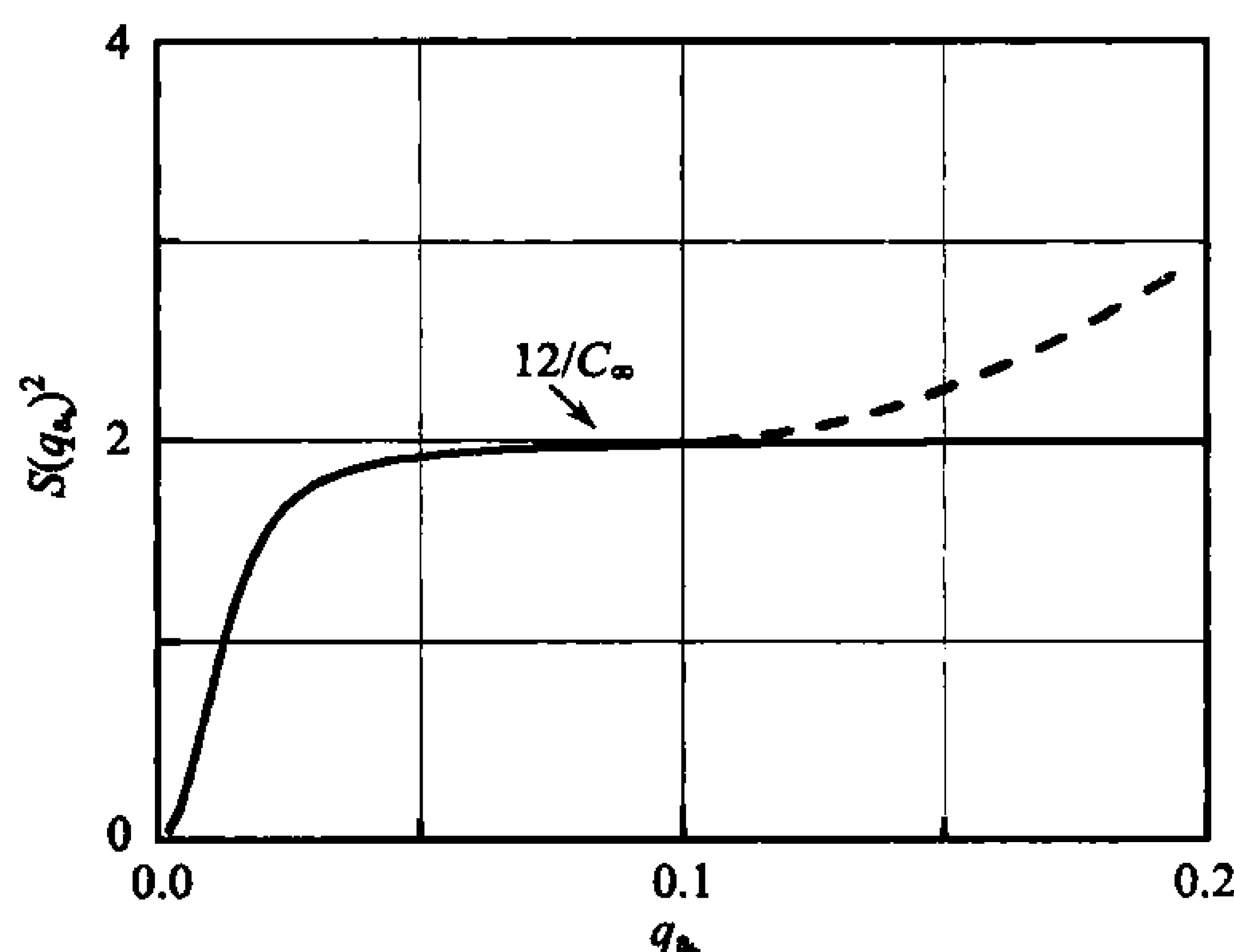


图 2.10 理想链散射函数的 Kratky 曲线。链的内部刚性导致高 q 下向棒状散射的变化

测量得到的数据用 Sq^2 对 q 作图表示，称为 **Kratky 图（Kratky plot）**，它非常有用。如图 2.10 所示，曲线上代表 $S_D \propto 1/q^2$ 的平台区，包含了高分子链内部结构的信息。应用式(2.32)，平台的值可以写成：

$$Sq^2(q^2R_0^2 \gg 1) = \frac{12N}{R_0^2} \tag{2.66}$$

$$= \frac{12}{C_\infty a_b^2} \tag{2.67}$$

可以用它来测量特征比 C_∞，它是一个同摩尔质量无关的内在性质。

当 r 趋近于 R_0 时，内部结构的自相似性消失了。在 $q \approx 1/R_0$ 附近，曲线偏离了平台，并减小到 0。就像以前提到过的，普遍的行为同样受到距离小的限制。距离处于持续长度的数量级时，高分子会出现特殊的性质。正因为如此，从 $q \approx l_{ps}^{-1}$ 开始，聚合物在高 q 时出现了同德拜结构函数的偏离。如图 2.10 所示，观察到了斜率增加，结构函数变成了棒状的结构函数。棒状的结构函数一般可以表示为

$$S_{rod} \propto \frac{1}{q} \tag{2.68}$$

这表明：

$$Sq^2 \propto q \tag{2.69}$$

从线团状到棒状的散射转变点可以用来测量持续长度。

θ 溶液和高分子熔体

实验证明,理想链存在于 **θ 溶液(theta solutions)** 和熔体中。对这种特殊的行为进行定性的阐述是可能的,下面从溶液开始。

在解释高分子溶液的 θ 条件的意义之前,回想一下真实气体的性质可能会有所帮助。在真实气体体系中,压力 p,(摩尔)体积 $\tilde{V}$ 和温度之间的关系可以用范德华方程描述:

$$\left(p+\frac{\tilde{a}}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V}-\tilde{b}) = RT \tag{2.70}$$

它含有两个参数,$\tilde{a}$ 和 $\tilde{b}$,分别代表范德华引力和硬核排斥作用。存在一个温度称为 Boyle 温度,此时引力和斥力互相抵消,结果是气体表现出理想气体的行为。为了确定这个温度,可以对粒子数量密度 $c_m = N_L/\tilde{V}$(N_L 为 Avogadro-Loschmidt 常数)进行位力展开:

$$p = kT(c_m + A_2 c_m^2 + A_3 c_m^3 \cdots) \tag{2.71}$$

Boyle 温度是第二位力系数消失时的温度,所以理想状态方程的二次修正项消失了,范德华方程的位力展开是:

$$\begin{aligned} p\tilde{v} &= RT - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}} + \tilde{b}p + O\left(\frac{1}{\tilde{V}^2}\right) \\ &= RT - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}} + \frac{\tilde{b}RT}{\tilde{V}} + O\left(\frac{1}{\tilde{V}^2}\right) \\ &= RT\left[1 + \frac{1}{\tilde{V}}\left(\tilde{b} - \frac{\tilde{a}}{RT}\right)\right] + O\left(\frac{1}{\tilde{V}^2}\right) \end{aligned} \tag{2.72}$$

或用 c_m 表示:

$$p = kT\left[c_m + c_m^2\left(\frac{\tilde{b}}{N_L} - \frac{\tilde{a}}{N_L^2 kT}\right) + \cdots\right] \tag{2.73}$$

因此,第二位力系数为

$$A_2 = \frac{\tilde{b}}{N_L} - \frac{\tilde{a}}{N_L^2 kT} \tag{2.74}$$

我们得到了 Boyle 温度 T_B,结果为

$$T_B = \frac{\tilde{a}}{N_L k\tilde{b}} = \frac{\tilde{a}}{R\tilde{b}} \tag{2.75}$$

A_2 的另一个公式和 T_B 的推导是根据一般的真实气体理论得出的。A_2 可以根据气体分子之间的成对相互作用势 $u(r)$ 直接推出:

$$A_2 = \frac{1}{2}\int_{r=0}^{\infty}\left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right]4\pi r^2 \,\mathrm{d}r \tag{2.76}$$

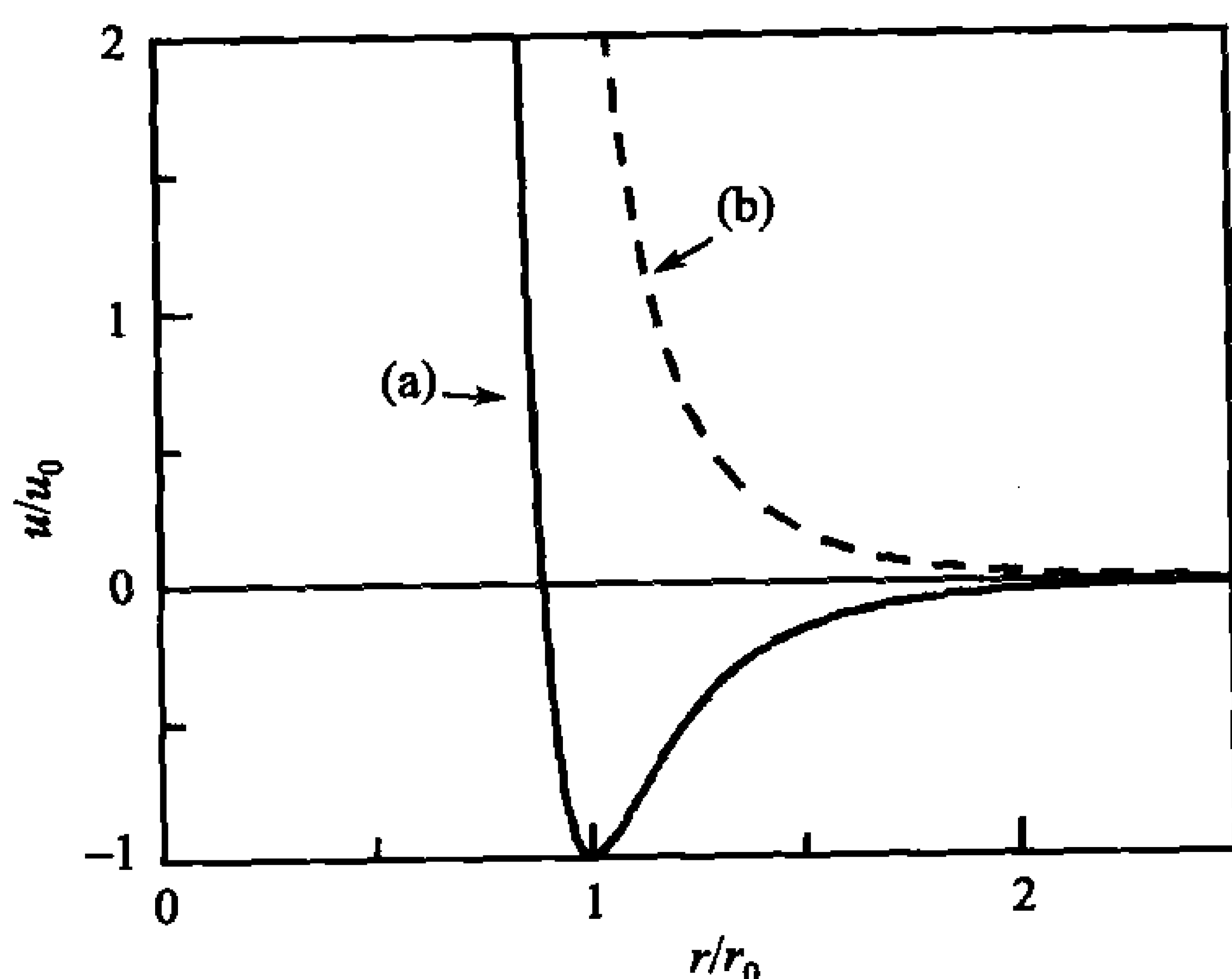


图 2.11 不良溶剂(a)和良溶剂(b)中两个单体的成对相互作用势。曲线(a)也表示范德华气体

图 2.11 中曲线(a)是一个例子，给出了 $u(r)$ 的形状，它是硬核排斥相互作用和范德华力的叠加结果：硬核排斥势来源于泡利不相容原理，当电子波函数重叠时有排斥作用；吸引的色散力来源于范德华力。在 Boyle 温度此积分结果为 0。

θ 溶液的情况类似，现在关注的是两个溶质分子或者两个高分子单体单元之间的相互作用势。图 2.11 中曲线(b)表示良溶剂中的情况，其中相互作用在所有的距离上都是排斥的。每个溶质分子都被溶剂壳包围，而两个溶质分子或单体单元要靠近，必须先打破这个溶剂壳。不良溶剂中情况则不同，由于溶质之间倾向于互相吸引，仅在距离很小时产生排斥。这时，同真实气体一样，主要存在硬核排斥相互作用。因此对于不良溶剂，$u(r)$ 同范德华气体的成对相互作用势类似，曲线形状类似于图 2.11(a)。

处理溶液的问题时，渗透压 Π 代替压力 p 成了关键性质。它的位力展开式可以写为：

$$\Pi = kT(A_1 c_m + A_2 c_m^2 + A_3 c_m^3 + \cdots) \tag{2.77}$$

c_m 代表溶液中的单体单元的数量密度。如果我们把式(2.76)中的 $u(r)$ 看作单体单元间的有效相互作用势，我们就获得了渗透压的第二位力系数。现在我们可以规定 θ 条件的意义是：溶液处于 θ 状态下时，A_2 为 0。这时溶液为准理想溶液，排除体积相互作用和吸引作用由于互相抵消而消失。这种情况下单体单元表现为不占有体积，高分子表现出理想链行为。

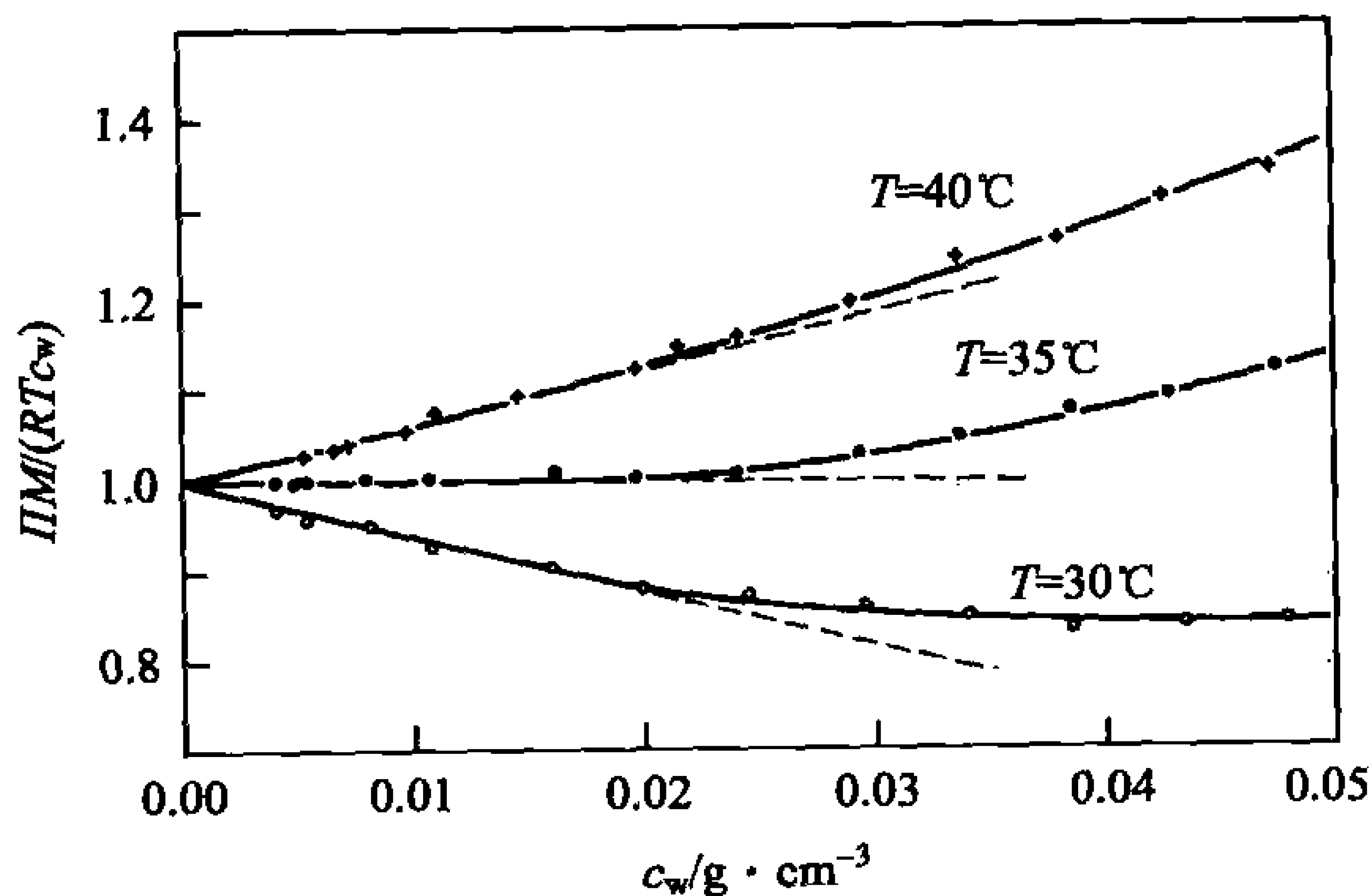


图 2.12 聚苯乙烯($\overline{M}_n = 1.3 \times 10^5$ g · mol^{-1})环己烷溶液渗透压的浓度和温度依赖性。数据来自 Strazielle[2]

图 2.12 是不同质量分数($c_w \propto c_m$)和不同温度下聚苯乙烯环己烷溶液渗透压的测量结果。可以看到,35℃时 A_2 消失了,由此确定了这个体系的 θ 点。温度大于 35℃时,A_2 为正,表明以斥力为主。反之,$T<35$℃时,A_2 值为负,表明单体单元之间确实存在有效的吸引力。再降低温度,吸引力会导致溶质和溶剂发生相分离,样品变混浊。

图 2.13 是相同体系即聚苯乙烯环己烷稀溶液($\overline{M}_n=8.79\times10^6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)的光散射实验结果。准确地选在 θ 点进行测量。我们已经知道,理想链的散射服从德拜结构函数,渐进极限值 $S_D \propto 1/q^2$。数据结果用

$$\Sigma(q)q^4 \propto S_D q^4 \propto \exp\left(-\frac{R_0^2q^2}{6}\right)+\frac{R_0^2q^2}{6}-1$$

对 q^2 作图表示。$\Sigma(q)$ 是**瑞利比(Rayleigh ratio)**,K_1 是光的反差因子。有关的一些概念和公式在附录给出,参见 A.4、A.50、A.51。观察到 q 较大时呈线性,表明这个体系链确实表现出理想链行为。

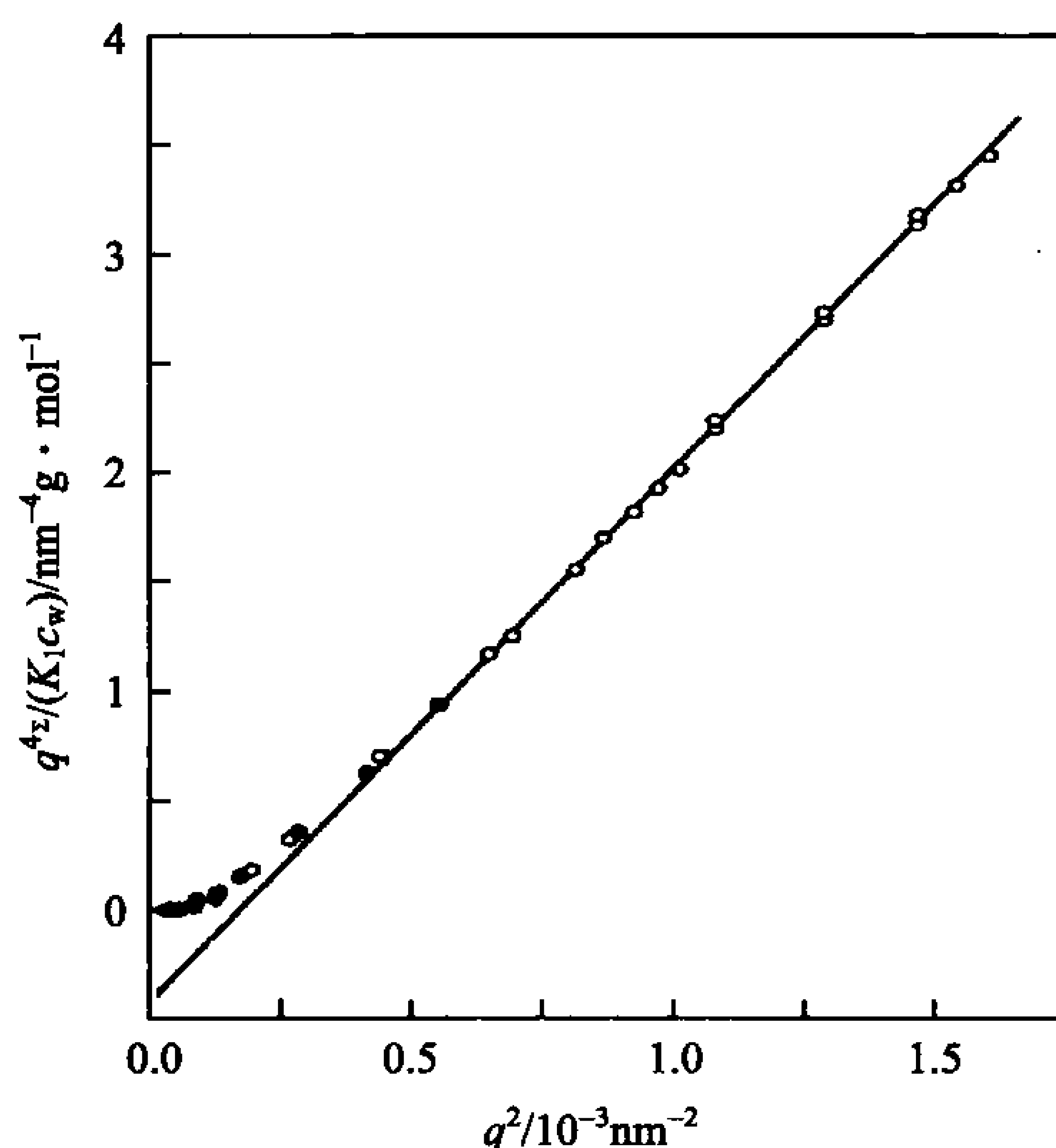


图 2.13 θ 条件下($T=34.7$℃)测得的聚苯乙烯($\overline{M}_n=8.78\times10^6$ g·mol^{-1})环己烷稀溶液的光散射实验结果。数据来自 Miyaki 等[3]

下面我们讨论高分子熔体。相比于 θ 点的讨论而言,这里的讨论更为定性,但仍能正确的说明基本问题。考虑一根孤立的高分子链。取大分子的所有构象的平均值,得到的单体密度分布具有图 2.14 中铃铛形状,中间有最大值,两边逐渐减小。我们将从理想链开始,然后再考虑排除体积作用引起的改变。于是引入一个势能,作用于每个单体单元。简化近似处理中,这个势能 φ_m^{ev} 可以写为

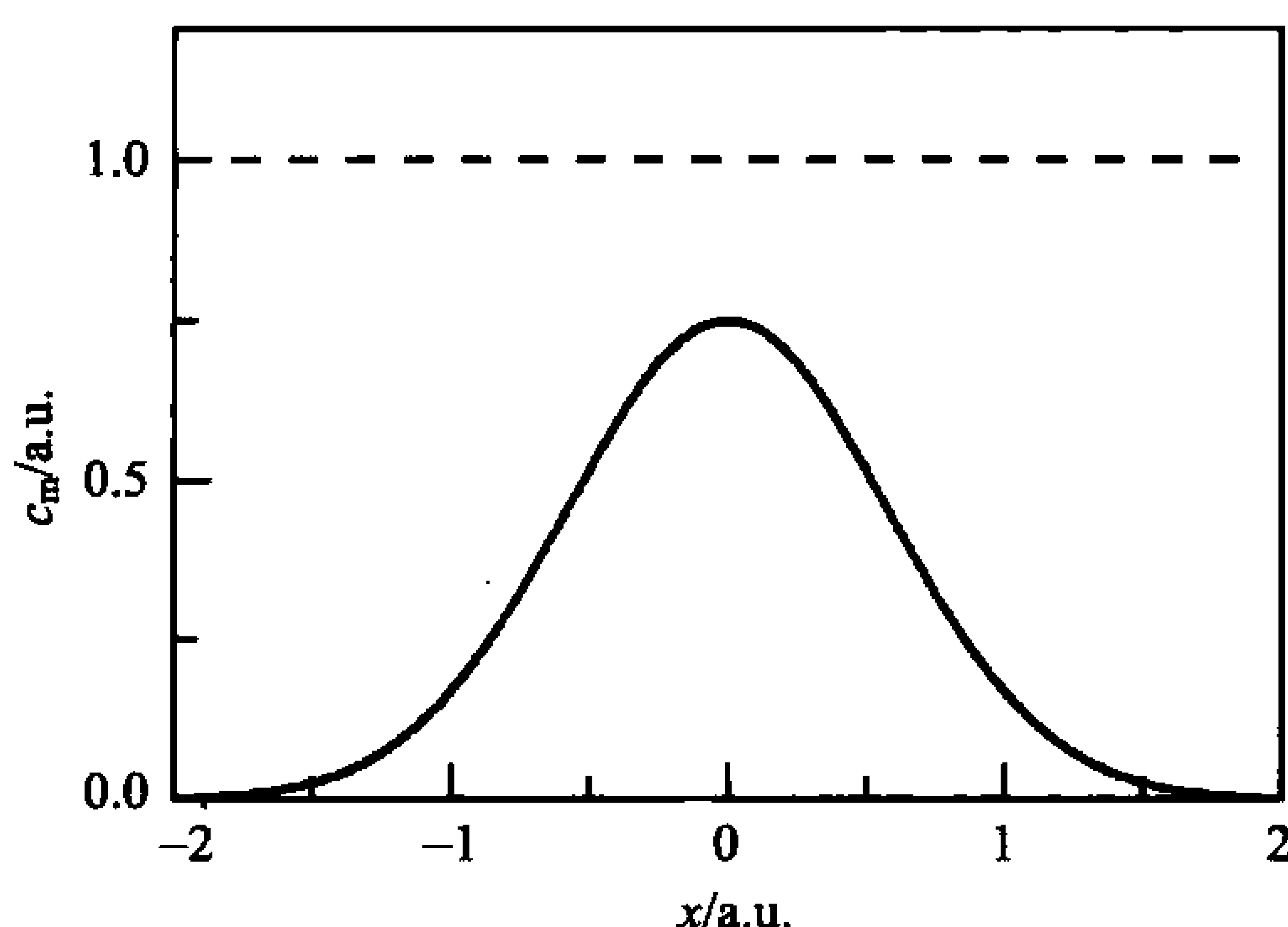


图 2.14 一条分子链沿中心线的单体密度分布(实线)和熔体中的恒定总体密度(虚线)

$$\varphi_m^{ev}=kTV_e c_m \qquad (2.78)$$

这是个**平均场(mean field)**类型的经验公式,基于 φ_m^{ev} 与局部的链段密度

成正比的假设。排除体积作用的大小可以用一个类似于体积的参数 V_e 来表示，一般值为1Å^3～1nm^3 数量级。势能函数明确包含了 kT 因子，这不仅是出于量纲上的考虑，同时也为了强调排除体积作用同硬球排斥作用一样具有熵的本质（熵作用总是同 T 成正比，如理想气体的压力，或后面章节要讨论的理想橡胶的回复力）。如果一个单体单元的局部势能可以用式(2.78)表示，那么，由于密度分布不均匀会出现这些力。对于当前讨论的线团，会形成沿半径方向的力，因为除了中心 $x=0$ 处之外，其他所有位置都有 $\mathrm{d}c_{\mathrm{m}}/\mathrm{d}|x|<0$，结果显然会引起链的扩张。

现在讨论熔体的情况。同孤立的高分子不同，这里聚合物单体单元密度 c_{m} 是常数。对作用在单体单元上的排除体积作用来说，邻近单体单元来自同一条链还是来自其他链无关紧要。重要的是总浓度，而它是不变的。因此，没有力产生，高分子链也不会扩张。文献中我们经常会看到一个特定的公式来描述这种效果。孤立链的单体单元浓度梯度由于其他链的单体单元的存在而被抵消了，可以说后者屏蔽了分子内的排斥体积作用。这里我们对此只是稍加讨论，等到稍后我们讨论半稀溶液时将会详细讨论这个图景并追溯这种说法的起源。

中子散射实验可以验证这种推测是否正确。常规散射实验无法在熔体中观测单链构象，因为熔体是仅在一定程度上短程有序的高分子单体单元的密堆积。为了观测到单根链，不得不对它们进行标记，以使它们产生反差，这样标记的链就会从其他多数链的背景中显现出来。用中子做散射实验，现有的技术可以达到这样的目的。实验中可利用中子对质子和氘的散射截面不同来实现。另一方面，用氘取代样品的链上的氢后，可使相互作用力保持不变，因而链构象基本保持不变（存在小的差别，但在熔体中，这种差别可以忽略）。于是，观测熔体中的单链构象，可以通过制备以质子链为基体的氘代链的稀溶液（或者相反，以氘代链为基体的质子链溶液）来进行中子散射研究。图 2.15 给出了最早的实验之一的结果，将聚甲基丙烯酸甲酯溶解在氘代的聚甲基丙烯酸甲酯中。

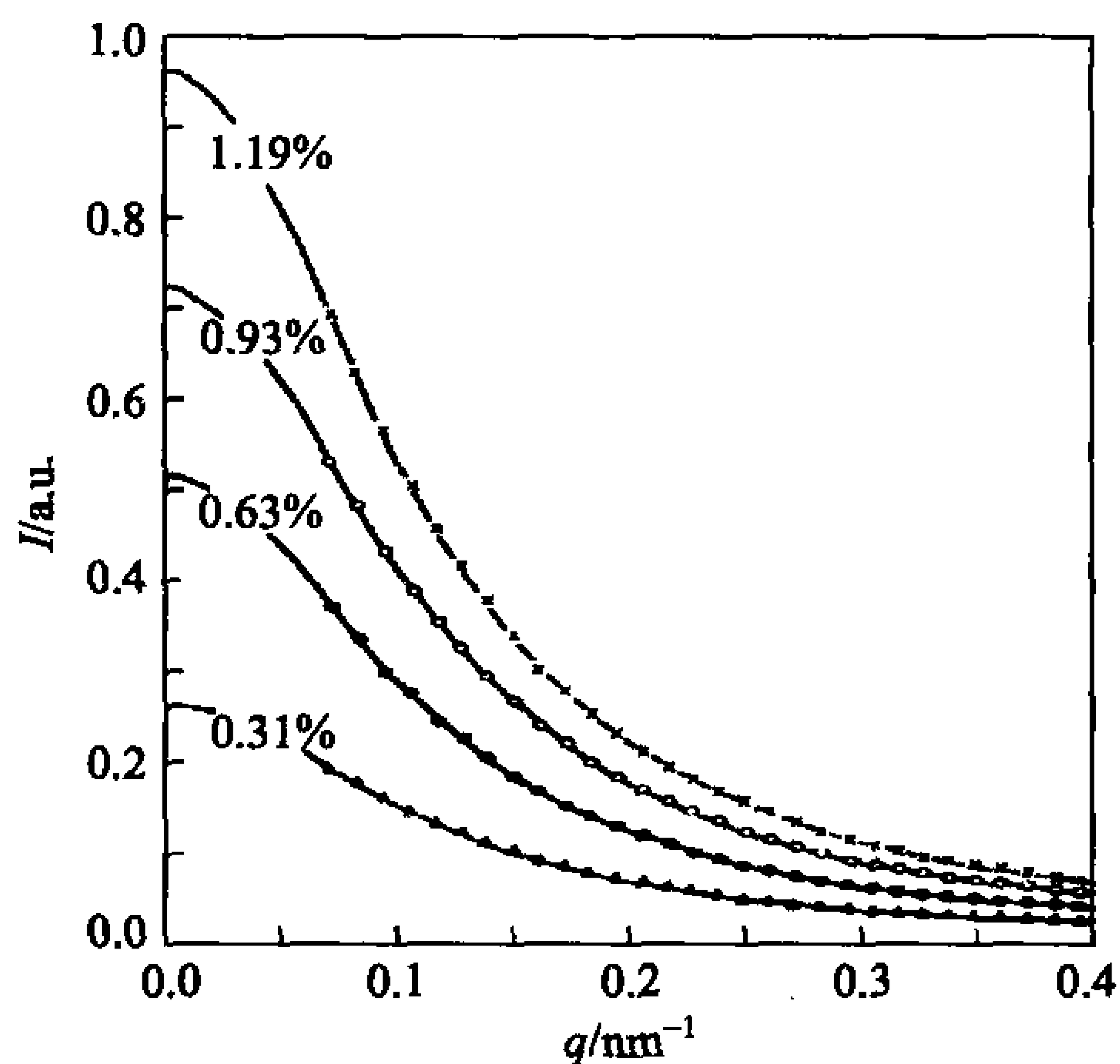


图 2.15　聚甲基丙烯酸甲酯的氘代聚甲基丙烯酸甲酯溶液（摩尔分数）的中子散射实验结果。数据来自 Kirste 等[4]

数据连成曲线，符合德拜结构函数（考虑到多分散效应，进行了较小的修正），说明高分子链表现出理想链行为。另外，发现散射强度同氘代链的质量分数成正比。

$$I(q) \propto c_w S_D(q) \tag{2.79}$$

下一章将会说明，这种精确的正比关系表明了第二位力系数为0。因此，氘代链溶解在同种聚合物普通熔体中是 θ 体系，同溶解在低摩尔质量的 θ 溶剂中完全一样。这样，第二个证据也有了，于是我们有了确定的证据表明熔体中确实存在理想链。

2.3.2 扩张链

扩张链存在于良溶剂的稀溶液中。此时两个单体的有效相互作用总是互相排斥的，结果是链变得扩张。扩张会在某个有限值停止，因为它会使构象熵减小。很明显，使构象熵减小的原因是链的扩张造成了可实现的旋转异构态数目的减小。于是产生了一种收缩力，以平衡排除体积引起的排斥作用。

高分子理论对排除体积问题的处理是分析**自回避无规行走(self-avoiding random walks)**的性质。已经提到过，如果先用理想链的无规行走处理，再把排除体积作用作为微扰，不可能得到满意的结果。由于排除体积作用存在于相距任意距离 Δl 的单体单元对之间，其本质是长程相互作用，结果，理想链和扩张链有本质的不同。后者的末端距分布函数，特别是体积和聚合度之间的标度律同理想链的式(2.11)、式(2.35)有质的不同。问题的解决归功于 des Cloiseaux 和 de Gennes，借助于场论和重整化群理论使问题得到解决，在此只给出结果。

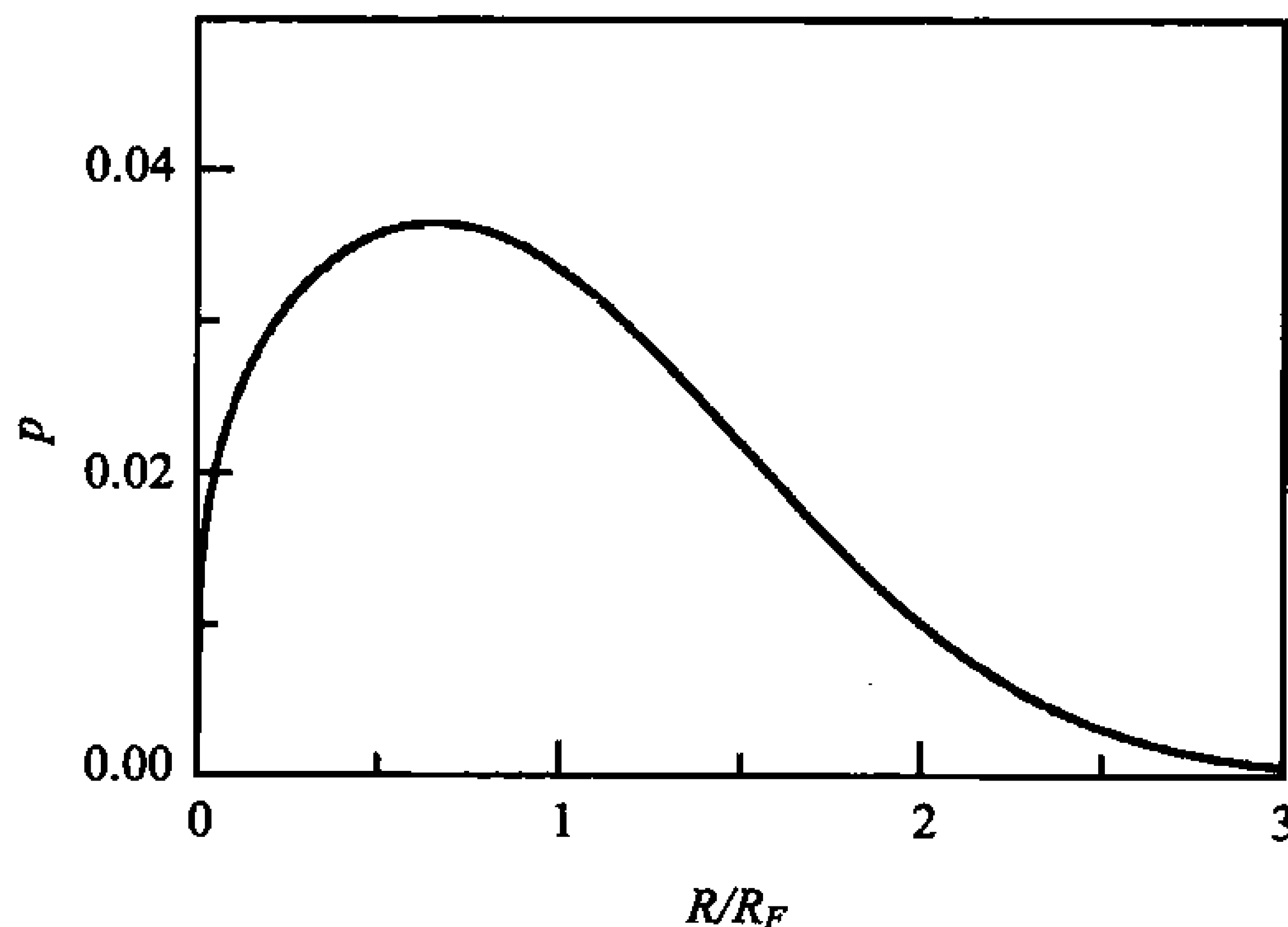


图 2.16 聚合度趋于无限大的扩张链的末端距分布函数(R_F：分子链尺寸)

分布函数 $p(\boldsymbol{R})$ 的一般形状如图 2.16 所示。同理想链相比，R 较大时的极限行为是第一个不同点。此时用式(2.80)表示：

$$p(|\boldsymbol{R}| \to \infty) \propto \exp\left(-\frac{R}{R_F}\right)^{5/2} \tag{2.80}$$

而不是 $p \propto \exp[-3R^2/(2R_0^2)]$。更显著的区别在 $R=0$ 附近。此时理想链的分布函数出现最大值，而扩张链迅速减小到0，这表明自回避无规行走回到初始位置的可能性极小。曲线始端形状符合幂律

$$p(|\boldsymbol{R}| \to 0) \propto \left(\frac{R}{R_F}\right)^{0.275} \tag{2.81}$$

上述的分布函数指的是聚合度趋于无穷大时的情况。值得指出的是，同理想链一

样，$p(\boldsymbol{R})$只有一个参数，此处是 R_F，文献中称为 **Flory 半径(Flory radius)**。R_F 是扩张的高分子链球的直径，同理想链中的定义一样：

$$R_F = \langle R^2 \rangle^{1/2} \tag{2.82}$$

讨论扩张链性质的中心问题是 R_F 和聚合度 N 的关系，存在下面的标度律：

$$R_F = a_F N^{3/5} \tag{2.83}$$

指数 $\nu=3/5$，表现了扩张链同理想链的区别(理想链 $\nu=1/2$)。严格地说，$\nu=0.6$ 并不是精确值，重整化群理论给出的计算值是 $\nu=0.588$，不过对解释实验结果这个近似值已经足够精确了。式(2.83)中包含的第二个参数是 a_F，表示每个单体单元的有效长度，由链的微观结构决定，即键长、键角和异构态的旋转角，特别是同排除体积作用的强弱有关。

虽然这个问题直到 1972 年才得到了严格解决，但 Flory 很早就已指出存在式(2.83)这样的标度律。他认为平衡态的链构象是排斥的排除体积作用和构象熵减小造成的吸引作用互相平衡的结果。式(2.78)中，已经介绍了 Flory 的排除体积相互作用势的表达式：

$$\psi_m^{ev} = kTV_e c_m$$

ψ_m^{ev} 表示在平均场近似下一个单体单元的势能，它是由于周围相邻的其他单体单元的作用而产生的。所以，我们可以把排除体积作用对自由能密度的贡献写为

$$\frac{\Delta F^{ev}}{\Delta V} = \frac{c_m \psi_m^{ev}}{2} = \frac{kTV_e c_m^2}{2} \tag{2.84}$$

除以 2 是因为每个链段对的相互作用都计算了两次。排除体积作用对一根链的自由能的贡献用 f_p^{ev} 表示，可以通过对其占有体积进行积分得到，因此取所有构象的平均值：

$$f_p^{ev} = \frac{1}{2}\int kTV_e \langle c_m^2(\boldsymbol{r})\rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{2.85}$$

在平均场处理时，可以用$\langle c_m \rangle^2$ 近似代替平方平均数$\langle c_m^2 \rangle$。如果用高斯函数表示平均局部密度$\langle c_m(\boldsymbol{r})\rangle$，回转半径为 R_g，$\langle c_m(\boldsymbol{r})\rangle$在重心 $\boldsymbol{r}_c$ 处最大

$$\langle c_m(\boldsymbol{r})\rangle = N\left(\frac{3}{2\pi R_g}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mid \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_c \mid^2}{2R_g^2}\right) \tag{2.86}$$

得到

$$\begin{aligned} f_p^{ev} &= \frac{kT}{2}V_e N^2 \left(\frac{3}{4\pi R_g^2}\right)^{3/2} \left(\frac{6}{2\pi R_g^2}\right)^{3/2} \int \exp\left(-\frac{6\mid \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_c \mid^2}{2R_g^2}\right) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \\ &= \frac{kT}{2}V_e N^2 \left(\frac{3}{4\pi R_g^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \tag{2.87}$$

我们感兴趣的是链扩张时 f_p^{ev} 的变化，选择理想状态作为参考，由于理想状态下排

除体积作用为 0，$R_g=R_{g,0}$，$R_0^2=a_0^2N$，可将 f_p^{ev} 写为

$$f_p^{ev}=\frac{kT}{2}V_e\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{3/2}\frac{R_0^4}{a_0^4}\frac{1}{R_{g,0}^3}\left(\frac{R_{g,0}}{R_g}\right)^3 \tag{2.88}$$

或者假定 $R\propto R_g$，用 R 代替 R_g，并应用式(2.64)：

$$f_p^{ev}=\frac{kT}{2}V_e\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{3/2}\frac{R_0^4}{a_0^4}\frac{1}{R_{g,0}^3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \tag{2.89}$$

现在我们引入参数“z”，定义为

$$z=\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{V_e}{a_0^4}R_0 \tag{2.90}$$

f_p^{ev} 可以写为

$$f_p^{ev}=\frac{kT}{2}3^{3/2}z\left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \tag{2.91}$$

z 是无量纲的参数，根据式(2.91)它可以确定单根链的排除体积能。

下面我们需要写出自由能的第二部分，即来自构象熵的那部分的表达式 f_p^s。下面的表达式看起来是合理的：

$$f_p^s=\beta kT\left[\left(\frac{R_0}{R}\right)^2+\left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right] \tag{2.92}$$

这是个经验公式，它解释了这样的事实：对于理想链，没有排除体积作用，热平衡时线团尺寸等于 R_0；β 是数量级为 1 的无量纲系数。第一项是挤压高分子链产生的斥力，第二项是线团扩张时产生的收缩力。由于只有第二项同我们正在讨论的问题有关，所以我们忽略第一项，将其写成：

$$f_p^s\approx\beta kT\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \tag{2.93}$$

把两方面的贡献加起来，得到单根链的自由能同 R 之间的函数关系：

$$f_p\left(\frac{R}{R_0}\right)=f_p^{ev}+f_p^s=\frac{kT}{2}3^{3/2}z\left(\frac{R_0}{R}\right)^3+\beta kT\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \tag{2.94}$$

计算自由能最小的平衡状态下的 R 值：

$$\frac{\mathrm{d}f_p}{\mathrm{d}(R/R_0)}=0 \tag{2.95}$$

得

$$z\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\approx\left(\frac{R}{R_0}\right) \tag{2.96}$$

得到：

$$R\approx R_0z^{1/5}\approx\left(\frac{V_e}{a_0^4}\right)^{1/5}R_0^{6/5}=(V_ea_0^2)^{1/5}N^{3/5} \tag{2.97}$$

这就是 Flory 得到的结果。R 用 Flory 半径 R_F 表示，写为

$$R_F = a_F N^{3/5} \tag{2.98}$$

其中

$$a_F \approx (V_e a_0^2)^{1/5} \tag{2.99}$$

我们一般用“≈”符号表示数量级相等，它正确地包含所有的变量，但省略了前面精确的数量因子。

可以看到，Flory 用简单的平均场处理得到了和精确的重整化群一样的结果。实际上，这个结果很令人惊讶。因为没有理由期望平均场处理能得出正确的结论。从单链内部明显存在单体单元浓度变化的观点看，进行平均场处理原则上是不允许的。然而，似乎这种处理的各种误差互相抵消了，事实上确实如此。

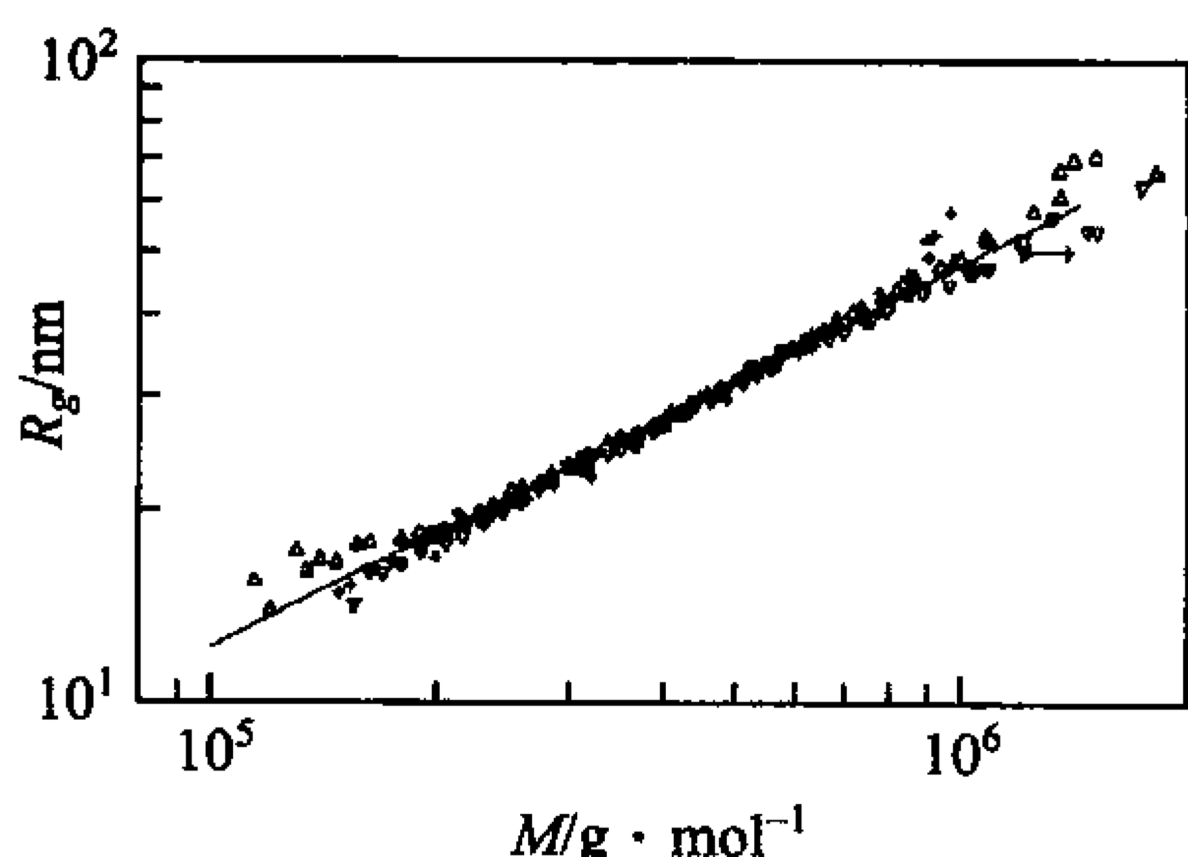


图 2.17　回转半径 R_g 和摩尔质量 M 的关系，由聚苯乙烯的二甲苯稀溶液的光散射实验测得。连续直线对应于标度律式(2.83)。数据来源于 Wintermantel 等[5]

式(2.83)的标度律确实跟实验符合得很好。图 2.17 是一个例子。给出了聚苯乙烯的二甲苯稀溶液的光散射实验结果。可以用它们来测定回转半径 $R_g \propto R_F$ 和摩尔质量 $M \propto N$。两个参数都可以通过测量小角范围的散射强度，运用式(A.71)Guinier 定律来得到。图 2.17 中的直线同式(2.83)中的标度律符合得很好。这组数据是仅通过对两个多分散样品测量两次得到的。测量时，凝胶渗透色谱分离出的样品用同步小角光散射进行测定。

由标度律式(2.83)可以推出扩张链的分形维数，以及成对分布函数和结构函数。用前面讨论理想链所用的方法，即计算半径为 r 的球中的单体单元数目来得到分形维数 d：

$$n(r) \propto r^{5/3} \tag{2.100}$$

这个幂律表明：

$$d = 5/3 \tag{2.101}$$

类似的，也可以导出链内的成对分布函数。对一个给定的成对分布函数 $g(\boldsymbol{r})$，半径为 r 的球内的平均单体单元数一般可以这样计算：

$$n(r) = \int_{r'=0}^{r} g(\boldsymbol{r}') 4\pi\, r'^2 \mathrm{d}r' \tag{2.102}$$

另一方面，已经知道：

$$n(r) \approx \left(\frac{r}{a_{\mathrm{F}}}\right)^{5/3} \tag{2.103}$$

二式联立,两边都取一阶导数,得

$$g(\boldsymbol{r})r^2 \propto r^{2/3} \tag{2.104}$$

因此

$$g(\boldsymbol{r}) \propto r^{-4/3} \tag{2.105}$$

式(2.105)描述了链内($r<R_{\mathrm{F}}$)的成对分布函数。注意同理想链 $g(\boldsymbol{r})\propto r^{-1}$ 的区别[式(2.54)]。

更详细的分析表明,同理想链一样,扩张链的成对分布函数也可写成如下简化的一般式:

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{N}{R_{\mathrm{F}}^3}\tilde{g}_{\mathrm{F}}\left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right) \tag{2.106}$$

再次发现表达式中只有一个参数 R_{F},$\tilde{g}_{\mathrm{F}}$ 是一般函数。对分布函数经傅里叶变换得到结构函数 $S_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{q})$:

$$S_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{q}) = \frac{N}{R_{\mathrm{F}}^3}\int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr})\tilde{g}_{\mathrm{F}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{2.107}$$

与式(2.105)逆对应,直接积分得到 q 较大时的极限特性,得到幂律:

$$S_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{q}) \propto q^{-5/3} \tag{2.108}$$

分形维数 $d=5/3$ 直接出现在极限幂律中。回想理想链也有类似情况,其中 $S_{\mathrm{D}}\propto q^{-2}$。的确,在这里遇到了一个普遍的关系:分形物体的散射规律直接在极限指数上表明分形维数。

$$S(\boldsymbol{q}) \propto q^{-d} \tag{2.109}$$

图 2.18 用聚苯乙烯良溶剂二硫化碳稀溶液的中子散射实验证实了预测的特性。I^{-1} 对 $q^{5/3}$ 作图得到一条直线,同式(2.108)相一致。

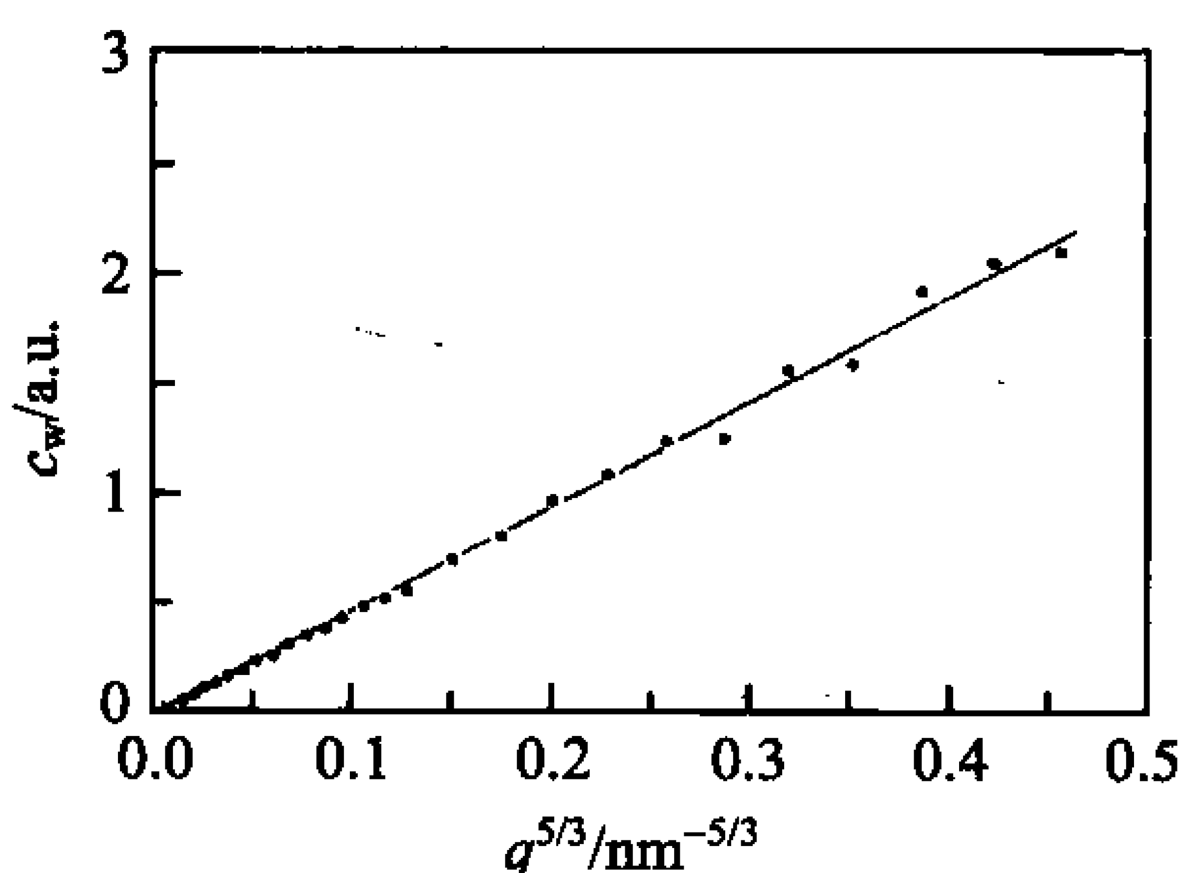


图 2.18 氘代聚苯乙烯($M_{\mathrm{w}}=1.1\times10^6\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)二硫化碳($c_{\mathrm{w}}=10^{-3}\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$)稀溶液的中子散射实验结果。直线对应于扩张链的散射幂律特性,数据来自于 Farnoux[6]

实际上,扩张链的幂律关系在所测 q 的整个范围内都存在,这样的结果并不经常看到,仅在摩尔质量很高和非常好的良溶剂时才是如此。式(2.105)和式(2.108)的适用范围一般是有限的。首先,r 存在一个由链尺寸决定的上限,q 相应地存在一个下限。式(2.108)在

$q \approx 1/R_F$ 时失效了。Guinier 定律指出，接近 $q=0$ 时，结构函数仅同扩张链的聚合度和回转半径有关。R_g 和 R_F 的关系同理想链相应的式(2.64)有些不同。计算机模拟表明有下面的关系：

$$R_{g,F}^2 = \frac{R_F^2}{6.66} \tag{2.110}$$

图 2.19 中聚苯乙烯环己烷溶液的中子散射实验结果有特别的意义。这些结果指出了幂律关系式(2.105)和式(2.108)的第二个限制，即 r 的下限，对应 q 的上限。这些曲线可以帮助我们了解链内部结构发生的变化，如果我们从 θ 点($T=35$℃)的一个理想链构象开始，升高温度，排除体积作用会先出现再进一步增强。我们看到，直到实验温度达到 50℃时 q 的实验范围内，由散射规律 $I^{-1} \propto q^2$ 可以看出，链仍是理想链。而后，在更高温度时低 q 一侧明显偏离了理想链，表明向扩张链过渡，$I^{-1} \propto q^{5/3} < q^2$。这是个很重要的结果，因为它告诉我们链结构确实同长度尺度有关：小尺度上仍然是理想链，较大尺度上表现为扩张链。或者说，链的分形维数依赖于分辨能力：低分辨率下，$d=5/3$；高分辨率下，$d=2$。在某个距离发生转变，文献中称为**热相关长度(thermic correlation length)**。其值 ξ_t 可以由散射曲线发生改变时的 q 值，按照 $\xi_t \approx 1/q$ 得出。显然 ξ_t 必须用排除体积作用 V_e 来确定，ξ_t 随 V_e 增大而减小。

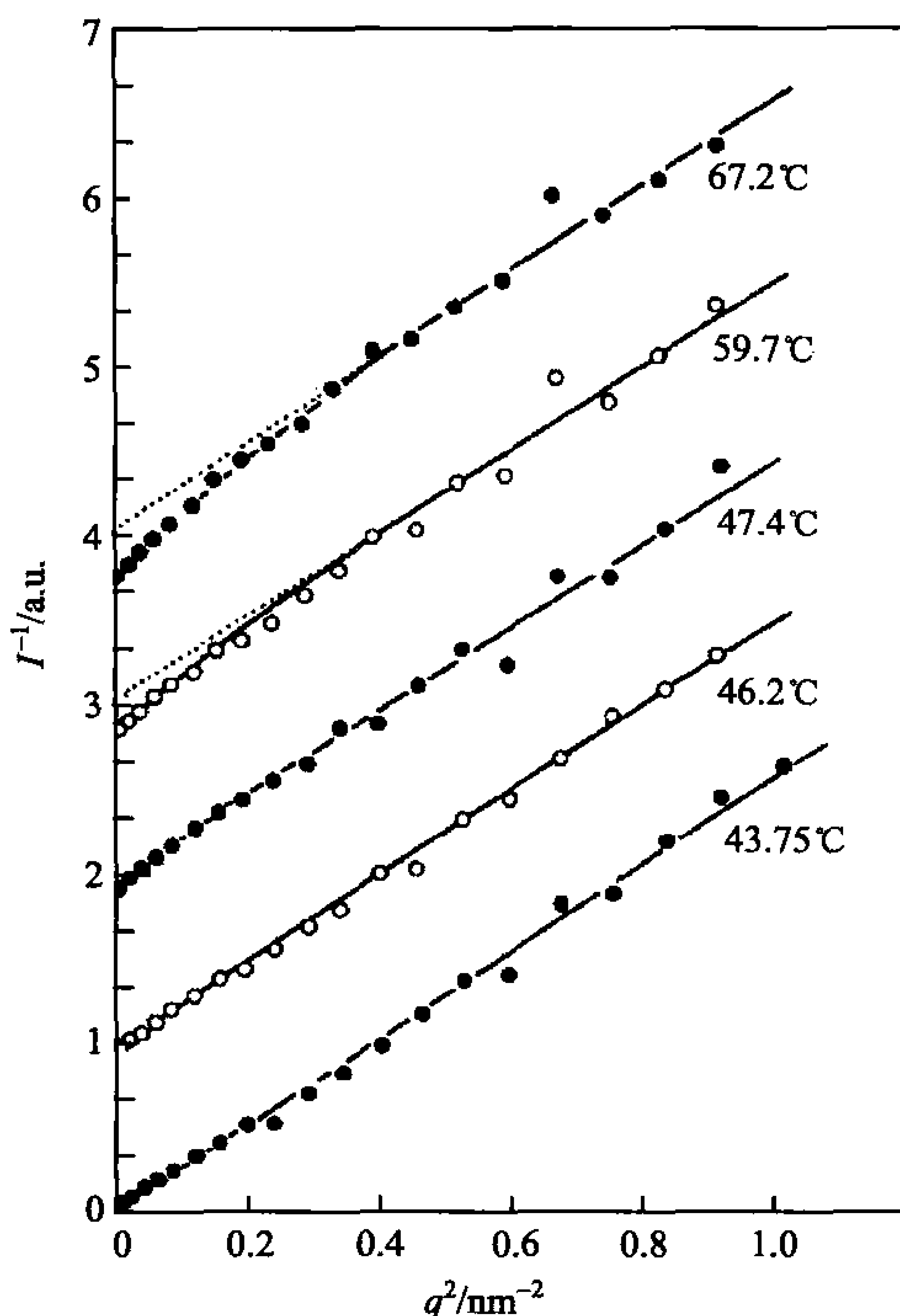


图 2.19 在高于 θ 点($T=35$℃)所示温度测量聚苯乙烯环己烷稀溶液($M_w=3.8\times10^6\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$；$qR\gg1$)得到的中子散射强度 $I(q)$。直线对应理想链的散射定律(随后的曲线向上移动常数量)。数据来自 Farnoux 等[7]

函数关系 $\xi_t(V_e)$ 可以通过简单的标度论证得到。实验结果表明链可以用图 2.20所示的存在排除体积的模型来描述。这里，高分子链用由尺寸为 ξ_t 的 N_{su} 个单元来表示。每个单元由 n_{su} 个单体单元组成，有

$$N = N_{su} n_{su} \tag{2.111}$$

由于每个单元之内，链表现为理想链，可以写为

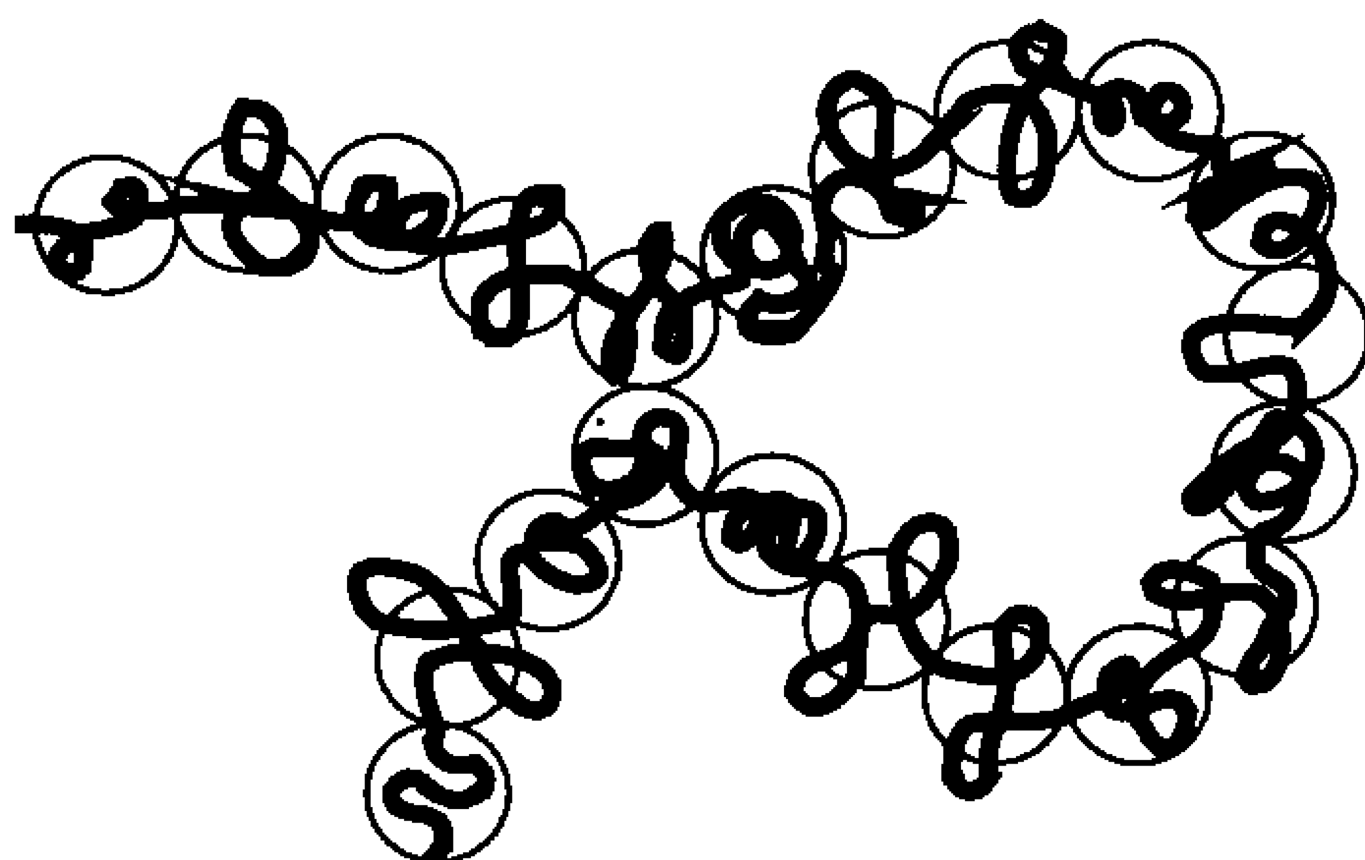


图 2.20 不同分形尺度($r<\xi_t$ 时,$d=2$;$r>\xi_t$ 时,$d=5/3$)复合在一起的链模型。过渡距离对应于珠子的尺寸

$$\xi_t^2 = a_0^2 n_{su} \tag{2.112}$$

尺寸大于 ξ_t 时,排除体积作用开始起作用。我们可以通过假设单元间不能互相贯穿,从而在这个模型中引入这个特性。这些单元组成的链表现出扩张链的性质,借助于标度律式(2.83),用 ξ_t 代替 a_F,用 N_{su}代替 N,链尺寸可以写成:

$$R_F \approx \xi_t N_{su}^{3/5} \tag{2.113}$$

得到

$$R_F^{5/3} \approx \xi_t^{5/3} \frac{N}{n_{su}} \tag{2.114}$$

结合式(2.112)得

$$R_F^{5/3} = \xi_t^{5/3} \frac{a_0^2}{\xi_t^2} N = \frac{a_0^2}{\xi_t^{1/3}} N \tag{2.115}$$

另一方面,我们也可以对扩张链直接用标度律式(2.83)和式(2.99):

$$R_F^{5/3} = a_F^{5/3} N = v_e^{1/3} a_0^{2/3} N \tag{2.116}$$

比较两式,得

$$\xi_t \approx \frac{a_0^4}{V_e} \tag{2.117}$$

于是,我们得到 ξ_t 和 V_e 之间存在倒数关系。

我们前面引入了无量纲的参数 z[式(2.90)]:

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{V_e}{a_0^4} R_0$$

通过式(2.117),我们才认识到 z 的真正意义。我们得到

$$z \approx \frac{R_0}{\xi_t} = \frac{a_0 N^{1/2}}{a_0 n_{su}^{1/2}} = (N_{su})^{1/2} \tag{2.118}$$

并且因此得出结论:z^2 表示链模型中的单元数目。

以前曾指出，如果链段数目足够大，理想链可以由布朗链的渐近极限很好地描述。扩张链也发现了类似的性质，也有可以很好表示真实链的数学物体存在。它可以通过类似的方法，使 $N\to\infty$，$a_F\to0$，$\xi_t\to0$，从而使 R_F 保持不变。这个数学物体是一条连续的曲线，同布朗链一样伸直长度无限长，被 Jannink 和 des Cloizeaux 称为**库恩链（Kuhn chain）**。它在 $r\ll R_F$，直到 $r\to0$ 所有尺度上都具有分形维数 $d=5/3$。良溶剂中的高分子链可以用库恩链很好地表示，条件是单元的数量很大，即 $z\gg1$。

找出独立参数的数目总是有用的。布朗链只有一个参数 R_0。对于扩张链，一般可以找到两个参数，R_F 和 ξ_t，但库恩极限 $\xi_t\to0$ 时，又回到了只有一个参数的情况。

2.4 持 续 链

理想链和扩张链在 $a_s\gg l_{ps}$ 时，都可以看作由链段自由连接而成。当 $\Delta l\leqslant l_{ps}$ 时，局部链的刚性使链段具有了棒状的性质，线团模型不再适用。这种**持续链（persistent chain）**模型，又称为蠕虫状链或 Kratky-Porod 链，可以用来描述这种变化。这个模型特别适用于处理主链高刚性的高分子链，即 l_{ps} 值大的高分子链，而且可以处理聚电解质，其中离子间的库仑斥力增加了链的刚性。

持续链的基本结构已在 2.3 节开始的图 2.5 中作了介绍。当时给出了一个曲率不断变化的链，用长度为 l_{ct} 的曲线表示，上面每个点都有一个切向量 $\boldsymbol{e}(l)$。为了描述这种链结构，运用统计方法，由式(2.5)引入取向相关函数 $K_{or}(\Delta l)$：

$$K_{or}(\Delta l)=\langle\boldsymbol{e}(l)\boldsymbol{e}(l+\Delta l)\rangle$$

持续链模型可以通过选取合理的 K_{or} 来得到，即指数函数：

$$K_{or}(\Delta l)=\exp\left(-\frac{\Delta l}{l_{ps}}\right)\tag{2.119}$$

持续长度作为特征参数被包括在内，它等于 K_{or} 的积分宽度[式(2.7)]，K_{or} 的一个基本性质是

$$K_{or}(\Delta l_1+\Delta l_2)=K_{or}(\Delta l_1)K_{or}(\Delta l_2)\tag{2.120}$$

意思是链相连部分的弯曲运动互不相关。

直接推出这个模型的均方末端距 $\langle R^2\rangle$ 是可能的，将其写为

$$\boldsymbol{R}=\int_0^{l_{ct}}\boldsymbol{e}(l')\mathrm{d}l'\tag{2.121}$$

得到

$$\langle \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R} \rangle = \int_{l'=0}^{l_{ct}} \int_{l''=0}^{l_{ct}} \langle \boldsymbol{e}(l')\boldsymbol{e}(l'') \rangle \mathrm{d}l' \mathrm{d}l'' \tag{2.122}$$

$$= 2\int_{\Delta l=0}^{l_{ct}} K_{or}(\Delta l)(l_{ct} - \Delta l)\mathrm{d}\Delta l \tag{2.123}$$

$$= 2\int_{\Delta l=0}^{l_{ct}} \exp\left(-\frac{\Delta l}{l_{ps}}\right)(l_{ct} - \Delta l)\mathrm{d}\Delta l \tag{2.124}$$

直接写出积分结果，得到

$$\langle R^2 \rangle = 2l_{ps}l_{ct} - 2l_{ps}^2[1 - \exp(-\frac{l_{ct}}{l_{ps}})] \tag{2.125}$$

有两种极限情况：首先 $l_{ct} \gg l_{ps}$时，有

$$\langle R^2 \rangle = 2l_{ps}l_{ct} \tag{2.126}$$

因为 $l_{ct} \propto N$，同预料的一样，我们在这里发现了理想链的标度律。理想链的库恩链段长度 a_K 由式(2.29)和式(2.30)引入，得到式(2.31)，如果我们认为 l_{ct}等于链完全伸直的长度 R_{max}，可得

$$\langle R^2 \rangle = a_K l_{ct} \tag{2.127}$$

经比较得到持续长度和库恩链段长度之间有如下关系：

$$2l_{ps} = a_K \tag{2.128}$$

另一个极限是 $l_{ct} \ll l_{ps}$时表现为硬棒。对式(2.125)的指数函数进行幂律展开，得到：

$$\langle R^2 \rangle = l_{ct}^2 \tag{2.129}$$

式(2.125)描述了从棒状到线团状的结构变化。式(2.129)指长度 l_{ct}变化的链，但是如果用 Δl 代替 l_{ct}，用$\langle r_{ij}^2 \rangle$代替$\langle R^2 \rangle$，同样可以用来表示链的内部结构的变化。

温度改变时持续长度会怎样变化呢？对于细长棒的弯曲的统计力学处理可以得到答案。考虑的力学性能是它的刚性，用**弯曲模量(bending modulus)**E_b 表示。现在考虑棒上一小段 Δl，如图2.21所示。假设开始时它是左边的直的构象，然后发生弯曲，下端固定，上部弯一个角度 θ_m。达到力学平衡时，θ 随 l 线性变化：

$$\theta(l) = \frac{\theta_m}{\Delta l} l \tag{2.130}$$

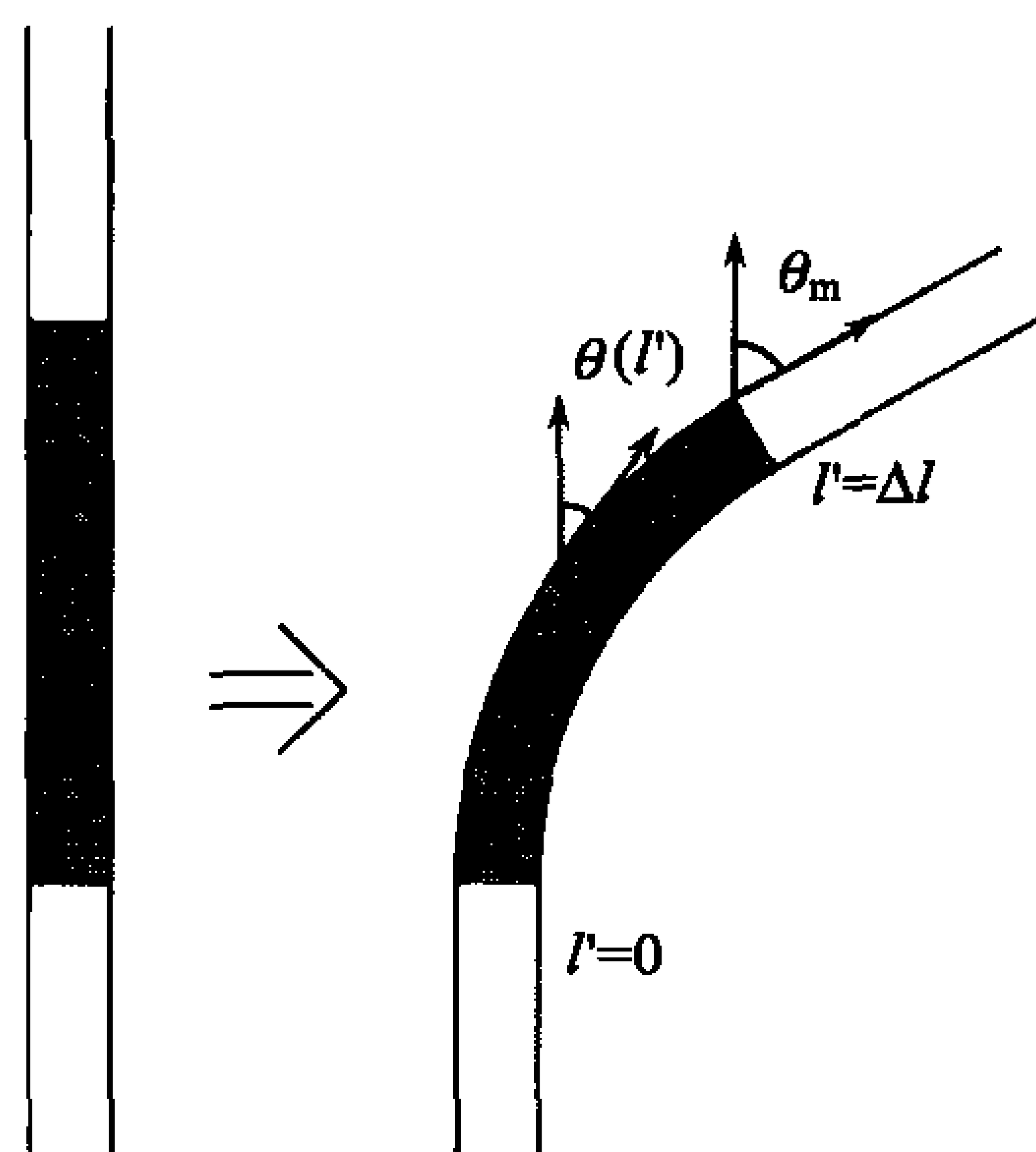


图2.21　在细棒中长度为 Δl 的一段的弯曲。切矢量 $\boldsymbol{e}$ 的方向在 0 和 θ_m 之间线性变化

在这一段内形成了一个曲率一定的圆弧。单位长度的局部弯曲能量可以用 E_b 表示为

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}l}=\frac{E_b}{2}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}}{\mathrm{d}l}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}}{\mathrm{d}l} \tag{2.131}$$

$$=\frac{E_b}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}l}\right)^2 \tag{2.132}$$

因此，储存在弯曲部分 Δl 长度中的能量为

$$\Delta u=\frac{E_b}{2}\left(\frac{\theta_m}{\Delta l}\right)^2\Delta l \tag{2.133}$$

温度为 T 时，平均吸收的能量为

$$kT=\langle\Delta u\rangle=\frac{E_b}{2}\frac{\langle\theta_m^2\rangle}{\Delta l} \tag{2.134}$$

得到

$$\frac{\langle\theta_m^2\rangle}{2}=\frac{kT\Delta l}{E_b} \tag{2.135}$$

取向相关函数决定了弯曲的程度，有

$$K_{or}(\Delta l)=\langle\boldsymbol{e}(l)\boldsymbol{e}(l+\Delta l)\rangle=\langle\cos\theta_m\rangle\approx1-\frac{\langle\theta_m^2\rangle}{2}=1-\frac{kT\Delta l}{E_b} \tag{2.136}$$

指数函数展开为幂函数：

$$K_{or}(\Delta l)\approx1-\frac{\Delta l}{l_{ps}} \tag{2.137}$$

通过比较得到

$$l_{ps}=\frac{E_b}{kT} \tag{2.138}$$

因此，持续长度同弯曲模量成正比，同温度成反比。对溶液中的聚电解质链而言，弯曲模量同由主链性质决定的链内的刚性和链上离子之间的库仑斥力二者都有关。注意由 l_{ps}所引起和描述的链刚性，只使链发生有限的扩张，没有像排除体积作用那种长距离的扩张作用[式(2.126)]。持续链仍属于广义的理想链。

同理想链的描述不同，持续链模型不仅能处理短链，而且还考虑了温度的影响。下一节将会引入另一个模型，称为伊辛链(Ising chain)，对这个问题进行更详细和更完善的处理。

2.5　伊　辛　链

研究聚合物的性质时，仅借助于整体的标度律或式(2.125)、式(2.138)是不够

的。描述某个给定的高分子的具体性质，如内能或熵，则需要其他方法。因此，我们需要一个可以考虑链能量的处理方法。在本章开始时已经说明，链构象可以用易于理解的旋转异构态来进行微观的描述。现在我们将看到高分子的这种表示方法同一维伊辛模型完全一致，也被称为**伊辛链(Ising chain)**，它是普通统计力学中的一个很重要的概念。由于处理伊辛链的工具已经广为人知，Birshtein、Btitsyn 和 Flory 都应用伊辛模型来解决高分子的问题。这个模型在文献中被称为**旋转异构态**(RIS)**模型(rotational isomeric state model)**，为计算热力学函数和研究某种高分子链的特殊性质打开了一扇大门。

伊辛链一般是由一列相互作用的粒子排列而成，每个粒子可以在几种不同的状态之间转化。最简单的情况是，相互作用被限制在相邻粒子对之间才存在。于是，链的总能量等于相邻粒子的相互作用能之和，如果有 n 个粒子，总能量为

$$u = \sum_{i=2}^{n} u(\varphi_{i-1}, \varphi_i) \tag{2.139}$$

式中：φ_i 为第 i 个粒子的状态；$u(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$为粒子的成对相互作用能。

当把一个构象态的能量考虑成主链上 N_b 个键的旋转异构态的函数时，伊辛链同高分子链的关系变得清楚了。每个键对应着伊辛链上的粒子。如果所有的键在能量上互不影响，情况就变得很简单了，因为链的能量等于 N_b 乘以每个键的平均能量。然而，实际上，相邻的键之间的相互影响很大。聚乙烯是很好的例子，如图2.22所示的“戊烷效应”开始起作用了。图中的构象代表旁式$^+$接旁式$^-$的序列，戊烷是具有这种序列的最短的正烷烃。我们看到，形成了很尖锐的折叠。相对于两个独立的旁式而言，这显然需要更多的能量。因为伊辛模型处理的是依赖于一对粒子各自状态的能量，因此可以用来处理这种情况。

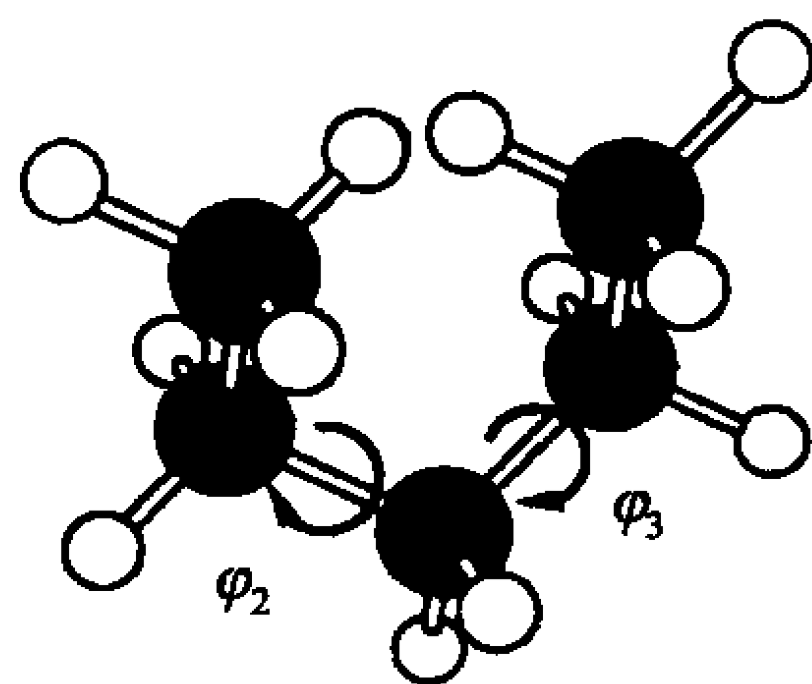


图 2.22 序列为 φ_2 旁式$^+$和 φ_3 旁式$^-$的戊烷的构象。形成较高能量的尖锐折叠

计算热力学函数最主要的任务是计算配分函数 z，这里它的基本形式写为

$$z = \sum_{\{\varphi_i\}} \exp - \left(\frac{u\{\varphi_i\}}{kT}\right) \tag{2.140}$$

加和包括所有的构象态，简单地用$\{\varphi_i\}$表示，每种状态由所有键的构象来确定：

$$\{\varphi_i\} = (\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_{N_b})$$

链的每个构象态的能量服从式(2.139)。

有了配分函数，我们就能应用热力学的一般公式来求单根高分子链的自由能了：

$$f_{\mathrm{p}} = -kT\ln z \tag{2.141}$$

单根高分子链的熵：

$$s_{\mathrm{p}} = -\frac{\partial f_{\mathrm{p}}}{\partial T} \tag{2.142}$$

单根高分子链的内能：

$$e_{\mathrm{p}} = f_{\mathrm{p}} + Ts_{\mathrm{p}} \tag{2.143}$$

配分函数 z 可以直接写出：

$$\begin{aligned} z &= \sum_{\varphi_2} \cdots \sum_{\varphi_{N_b-1}} \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{i=2}^{N_b} u(\varphi_{i-1},\varphi_i)\right] \\ &= \sum_{\varphi_2} \cdots \sum_{\varphi_{N_b-1}} \prod_{i=2}^{N_b} \exp\left[-\frac{1}{kT}u(\varphi_{i-1},\varphi_i)\right] \end{aligned} \tag{2.144}$$

或引入**统计权重(statistical weights)**：

$$t(\varphi_{i-1},\varphi_i) = \exp\left[-\frac{1}{kT}u(\varphi_{i-1},\varphi_i)\right] \tag{2.145}$$

简化，得到

$$z = \sum_{\varphi_2} \cdots \sum_{\varphi_{N_b-1}} \prod_{i=2}^{N_b} t(\varphi_{i-1},\varphi_i) \tag{2.146}$$

我们以聚乙烯为例来进一步说明。这里，对每个键的三种状态，存在 9 个不同的 t_{ij} 值。写入一个矩阵中：

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} 1 & \omega_0 & \omega_0 \\ 1 & \omega_0 & \omega_1\omega_0 \\ 1 & \omega_1\omega_0 & \omega_0 \end{pmatrix} \tag{2.147}$$

对三种不同的旋转异构态标号：

反式$=1$，旁式$^+=2$，旁式$^-=3$。

该矩阵包含两个参数，用 ω_0 和 ω_1 表示。为了理解这个矩阵的结构，假设某个特定的构象是从能量最低的全反式状态开始对键进行依次旋转形成的。我们从 $i=2$ 开始到 $i=N_b-1$（最后一步 $i=N_b$ 可以省略，因为没有下一个键与它相邻，也就没有能量产生）。这个矩阵的元素表示对应每步的统计权重。

(1) 反式构象不需要能量，因此

$$u(i,1) = 0 \rightarrow t_{i1} = 1$$

(2) 反式和旁式$^+$后面连一个旁式$^+$时，需要 Δu_{tg} 的能量，于是其统计权重为

$$\omega_0 = \exp(-\Delta u_{\mathrm{tg}}/kT) < 1 \tag{2.148}$$

(3)“发夹弯曲”构象，即旁式$^+$-旁式$^-$或旁式$^-$-旁式$^+$，对应的能量更高，所以统计权重很低，用$\omega_1\omega_0$的乘积表示，其中：

$$\omega_1 < 1$$

配分函数可以通过矩阵相乘法则化简

$$z = \sum_{\varphi_2} t(\varphi_t, \varphi_2) \cdot \sum_{\varphi_3} t(\varphi_2, \varphi_3) \cdots \sum_{\varphi_{N_b-2}} t(\varphi_{N_b-3}, \varphi_{N_b-2}) \cdot \sum_{\varphi_{N_b-1}} t(\varphi_{N_b-2}, \varphi_{N_b-1}) \cdot t(\varphi_{N_b-1}, \varphi_t) \tag{2.149}$$

重复运用普遍的加法规则：

$$\sum_l t_{il} t_{lj} = (\boldsymbol{T}^2)_{ij} \tag{2.150}$$

逐步化简：

$$\begin{aligned} z &= \sum_{\varphi_2} t(\varphi_t, \varphi_2) \cdot \sum_{\varphi_3} t(\varphi_2, \varphi_3) \cdots \sum_{\varphi_{N_b-2}} t(\varphi_{N_b-3}, \varphi_{N_b-2}) \cdot (\boldsymbol{T}^2)_{\varphi_{N_b-2}, \varphi t} \\ &= \sum_{\varphi_2} t(\varphi_t, \varphi_2) \cdot \sum_{\varphi_3} t(\varphi_2, \varphi_3) \cdots \sum_{\varphi_{N_b-3}} t(\varphi_{N_b-4}, \varphi_{N_b-3}) \cdot (\boldsymbol{T}^3)_{\varphi_{N_b-3}, \varphi_t} \\ &\vdots \\ &= (\boldsymbol{T}^{N_b-2})_{11} \end{aligned} \tag{2.151}$$

因此，z 可以通过计算 $\boldsymbol{T}$ 的(N_b-2)次方，然后取矩阵第一行第一列元素的值得到。如果首先将 $\boldsymbol{T}$ 转化为对角形式，则可大大简化 $\boldsymbol{T}$ 的(N_b-2)次方的计算。一般可以通过解齐次线性方程组实现：

$$\sum_j T_{ij} A_j = \lambda A_i \tag{2.152}$$

即计算行列式：

$$|\boldsymbol{T} - \lambda \boldsymbol{1}| = 0 \tag{2.153}$$

它有三个本征值：λ_1、λ_2、λ_3，组成一个对角矩阵 $\boldsymbol{\Lambda}$。矩阵 $\boldsymbol{A}$ 可以把 $\boldsymbol{T}$ 变为 $\boldsymbol{\Lambda}$：

$$\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{A}^{-1} \boldsymbol{T} \boldsymbol{A} \tag{2.154}$$

$\boldsymbol{A}$ 由三个本征矢组成，记为$(A_{1,j})$、$(A_{2,j})$和$(A_{3,j})$。借助 $\boldsymbol{\Lambda}$，矩阵乘法就变的很简单了：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{T}^{N_b-2} &= (\boldsymbol{A}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{A}^{-1})^{N_b-2} \\ &= \boldsymbol{A}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{A}^{-1} \cdots \boldsymbol{A}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{A}^{-1} \\ &= \boldsymbol{A}\boldsymbol{\Lambda}^{N_b-2}\boldsymbol{A}^{-1} \end{aligned} \tag{2.155}$$

我们用这个公式得到配分函数 z 的一种简化形式：

$$z = A_{11}(A^{-1})_{11}\lambda_1^{N_b-2} + A_{12}(A^{-1})_{21}\lambda_2^{N_b-2} + A_{13}(A^{-1})_{31}\lambda_3^{N_b-2} \tag{2.156}$$

一般，这三个本征值不全相等，设 λ_1 最大：

$$\lambda_1 > \lambda_2, \lambda_3$$

由于 N_b 很大，配分函数可以近似写为

$$z \approx A_{11}(A^{-1})_{11}\lambda_1^{N_b-2} \tag{2.157}$$

于是自由能可以写为

$$f_p = -kT[(N_b-2)\ln\lambda_1 + \ln(A_{11}A_{11}^{-1})] \tag{2.158}$$

对于高分子，$N_b \gg 1$，我们可以忽略第二项常数项。这样我们得到了单根键的自由能的简单的表达式：

$$\frac{f_p}{N_b} = -kT\ln\lambda_1 \tag{2.159}$$

单个键的熵和内能分别为

$$\frac{s_p}{N_b} = k\ln\lambda_1 + \frac{kT}{\lambda_1}\frac{\partial\lambda_1}{\partial T} \tag{2.160}$$

$$\frac{e_p}{N_b} = \frac{f_p}{N_b} + T\frac{s_p}{N_b} \tag{2.161}$$

我们看到，在 RIS 模型的框架下，导出某个高分子链的热力学函数是很简单的，唯一需要的是统计权重矩阵 $\boldsymbol{T}$。

我们现在进行聚乙烯的计算。要解的行列式方程是

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & \omega_0 & \omega_0 \\ 1 & \omega_0-\lambda & \omega_0\omega_1 \\ 1 & \omega_0\omega_1 & \omega_0-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{2.162}$$

这是个三次方程，但计算表明，它可以因式分解为以下形式：

$$(\omega_0-\lambda-\omega_0\omega_1)[\lambda^2-\lambda(\omega_0+\omega_0\omega_1+1)+\omega_0(\omega_1+1)] = 0 \tag{2.163}$$

因此，可以得到解析解。三个本征值为

$$\lambda_{1/2} = \frac{1}{2}\left[(\omega_0+\omega_0\omega_1+1) \pm \sqrt{(\omega_0+\omega_0\omega_1+1)^2+4\omega_0(1-\omega_1)}\right]$$

$$\lambda_3 = \omega_0(1-\omega_1) \tag{2.164}$$

显然，λ_1 最大。

聚乙烯熔点 $T_f=415\mathrm{K}$ 的计算结果是重要的。选择反式-旁式的能量（参见 2.1节）$\Delta\tilde{u}_{tg}=2\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，得到 $\omega_0=0.56$。需要的第二个统计权重 $\omega_0\omega_1$ 到现在为止实验上还没有测定出来。“发夹弯曲”状态对应的能量已用非键相互作用能的经验公式进行内能计算来估算。结果表明其值接近 $7\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，对应的统计权重为 $\omega_0\omega_1=0.13$。用这些值可以得到以下的热力学函数结果，用每摩尔 CH_2—单元的

值来表示：

$$\tilde{f} = N_L f_p / N_b = -2.28\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tilde{s} = N_L s_p / N_b = 8.25\text{J} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\tilde{e} = N_L e_p / N_b = 1.14\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

把这些结果同测得的熔化热和熔化熵相比较是有趣的

$$\Delta\tilde{h}_f = 4.10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\tilde{s}_f = \Delta\tilde{h}_m^f / T_f = 9.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

我们注意到，实验测得的熔化热 $\Delta\tilde{h}_f$ 比分子内构象能量的变化对应的能量 $\tilde{e}$ 大得多。因此，似乎熔化热的主要部分同分子间能量的改变有关，即增大了比容(达15%)。而对熵的变化，结论则不同。这里主要的部分确实是全反式向线团转变时构象的改变，只有剩下的一小部分是自由体积的贡献。

在 2.1 节，我们第一次估算了聚乙烯中反式和旁式状态的比例。那时，简单地认为不同键的旋转异构态之间是互相独立的。现在检查引入戊烷效应引起的变化，由于伊辛模型也给出了不同构象对所占比例的方程。现将配分函数重新写为

$$z = \sum_{\{\varphi_i\}} t(\varphi_1, \varphi_2) \cdots t(\varphi_{N_b-2}, \varphi_{N_b})$$

选择这样一个特殊的形式，包含所有 l 对 (i,j) 构象。这些构象对给出因子 t_{ij}^l。分离出这个因子，用 $\Omega(i,j;l)$ 表示：

$$z = \sum_{l=0}^{N_b-1} (t_{ij})^l \cdots \Omega(i,j;l) \tag{2.165}$$

处于某个特定的构象的概率为

$$p\{\varphi_i\} = \frac{\exp(-u\{\varphi_i\}/kT)}{z} \tag{2.166}$$

首先导出链上出现 l 对 (i,j) 型构象的概率 $p(i,j;l)$。链相应状态的必需的加和已经在我们的公式中体现出来了，写为

$$p(i,j;l) = \frac{t_{ij}^l \Omega(i,j;l)}{z} \tag{2.167}$$

从这个结果可以得到 (i,j) 对的平均数目，用 $\langle n_{ij} \rangle$ 表示，由式(2.168)给出

$$\langle n_{ij} \rangle = \sum_{l=0}^{N_b-1} l \frac{t_{ij}^l \Omega(i,j;l)}{z} \tag{2.168}$$

或用上面的关系式，得到

$$\langle n_{ij} \rangle = \frac{t_{ij}}{z} \frac{\partial z}{\partial t_{ij}} = \frac{\partial \ln z}{\partial \ln t_{ij}} = (N_b - 1) \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln t_{ij}} \tag{2.169}$$

相邻键出现(i,j)序列的概率，由 ϕ_{ij} 表示：

$$\phi_{ij} = \frac{\langle n_{ij} \rangle}{N_b - 1} = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln t_{ij}} \tag{2.170}$$

将统计权重 ω_0 和 $\omega_0\omega_1$ 代入可得

$$\phi_{tt} = 0.29$$

$$\phi_{g^+t} = \phi_{tg^+} = \phi_{g^-t} = \phi_{tg^-} = 0.14$$

$$\phi_{g^+g^+} = \phi_{g^-g^-} = 0.06$$

$$\phi_{g^+g^-} = \phi_{g^-g^+} = 0.015$$

旁式$^+$和旁式$^-$序列的比例很低，清楚地表明了戊烷效应。

最后，聚乙烯中反式构象和旁式构象的比例可以这样获得

$$\phi_i = \sum_j \phi_{ij} \tag{2.171}$$

结果是

$$\phi_t = 0.60$$

$$\phi_{g^+} = \phi_{g^-} = 0.20$$

同预料的一样，与假设旋转异构态彼此无关的估算结果相比，反式状态的比例提高了。

如果考虑链的立体化学性质，RIS 模型也可以计算特征比 C_∞。计算会更加繁杂，但用矩阵的代数性质，仍可直接计算。结果是，通过对分子参数作合理假设，即 C—C—C 键角 112°，旁式旋转角 $\varphi_{g^+}=127.5°$和 $\varphi_{g^-}=232.5°$，计算得到聚乙烯的 C_∞同实验值一样：$C_\infty=6.7$。

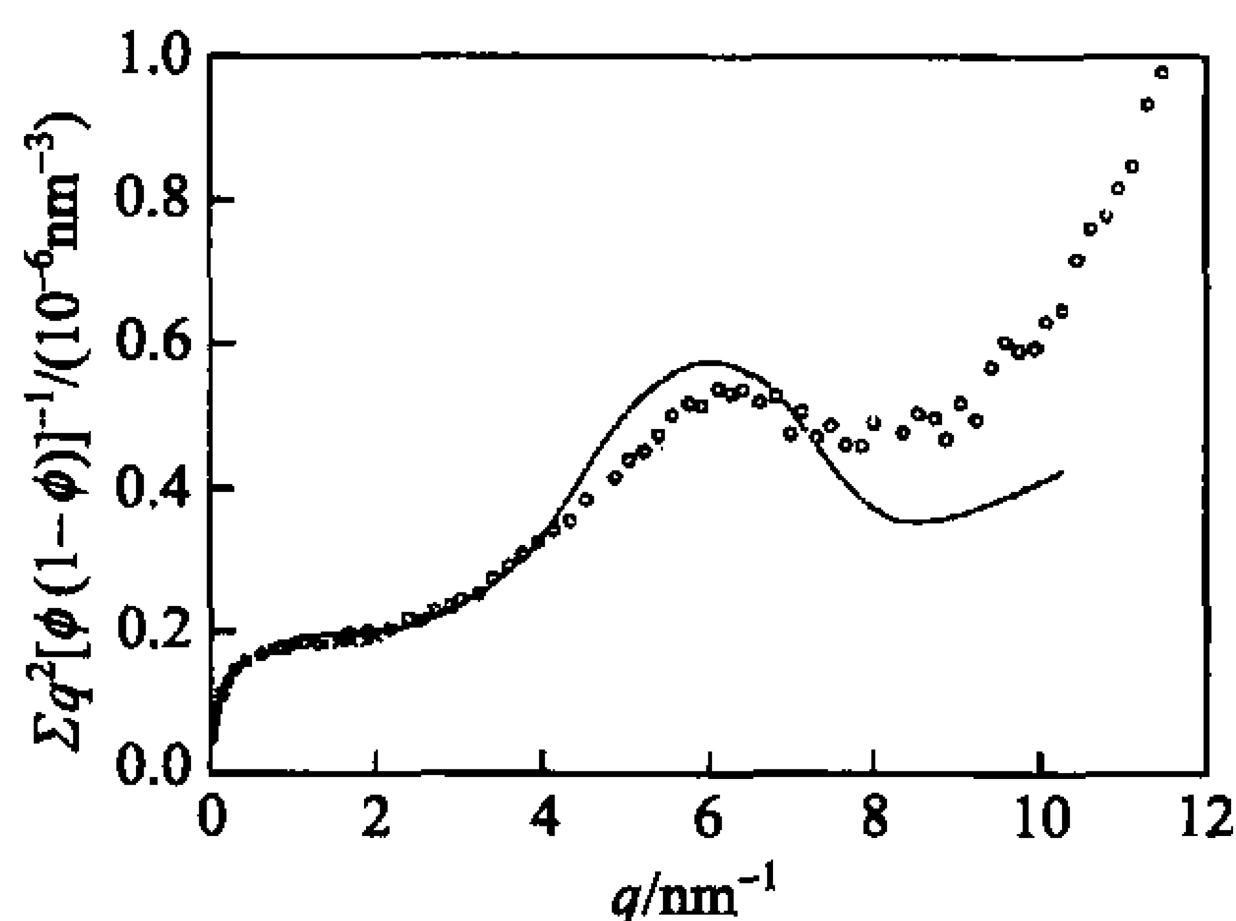


图 2.23 聚碳酸酯和氘代聚碳酸酯混合物的中子散射实验。连续曲线基于 RIS 模型计算得到。数据来自 Gawrisch 等[8]

人们可能会再进一步去定量计算某一特定高分子链的结构参数，来同散射实验结果进行对比。图 2.23 给出了一个例子，用普通聚碳酸酯和氘代聚碳酸酯的混合物做中子散射实验。实验的 q 范围很宽，结果用 Kratky 图表示。

我们观察到了一个标志着理想链特征的平台，然后更高 q 时曲线出现升高，对应的尺度小于持续长度，此时受微观结构支配。这个范围内的曲线的特殊形状反映了聚碳酸酯的特殊性质，并且这些性质的确可以通过基于 RIS 模型的计算而得到。连续的曲线代表理论值，可以看到，即使理论

曲线同实验值符合得不是非常好，但对主要的性质进行了正确的定性描述。

现在已经对大多数常见的聚合物都作了基于 RIS 模型的计算，这样就提供了关于单个大分子的能量和结构性质的定量表示。前提条件是要知道不同的一对构象态的能量 $u(\varphi_{i-1},\varphi_i)$。这些数值信息已经随着详细的实验分析而逐渐改进。显然，这个模型没有考虑排除体积作用，但提供了对所有具有理想链行为的情况的微观理解。

进一步阅读

R. H. Boyd, P. J. Phillips: *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge University Press, 1993

P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, John Wiley & Sons, 1969.

P. -G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979

A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov: *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press, 1994

W. L. Mattice, U. W. Suter: *Conformational Theory of Large Molecules-The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems*, Wiley & Sons, 1994

H. Tadokoro: *Structure of Crystalline Polymers*, JohnWiley & Sons, 1979

第 3 章　高分子溶液

在考虑了单链的结构行为之后，我们现在转向高分子在本体相中的聚集态性质，并在接下来的两章中讨论液态情况。液态高分子处于热力学平衡，因此可应用统计热力学。由于每条高分子链可与许多其他链相互作用，初看起来可能会觉得这是一个不可能用理论分析解决的问题。当然这种多重相互作用可产生复杂的情景。只要允许我们对其进行简化处理，问题还是可以解决的。熔体和液态**高分子混合物(polymer mixture)**是行为较简单的高分子体系的重要代表。基本原因显而易见：由于此时对整体来说每个单体所处的环境相同，整条链经历一个平均场，这样就满足条件来应用一个已经完善建立起来的理论框架，即**平均场处理(mean-field treatment)**。在第 4 章，当我们讨论高分子混合物的性质时，我们将介绍这一方法。第 4 章中的 4.4 节对**嵌段共聚物(block copolymer)**性质简要介绍时，也采用平均场理论来进行处理。嵌段共聚物由两条不同的高分子链通过化学键合来得到，除了短程有序的均匀熔体，长程有序的周期性格子结构也能观察到，它们之间的相互转变显示出某些二级相变的性质。另一方面，平均场假定并不能用来处理**高分子溶液(polymer solutions)**。可以举稀溶液中扩张的链作为例子，这里可见到单体密度在溶液整个空间中发生显著的变化，即使在每条链内部也可见到中心密度最大，随后向边缘衰减。这里不能用一个平均值来代替随空间变化的相互作用能密度，此平均值对应每个单体在恒定平均场中受到均等的作用。在前一章讨论扩张链时，我们已经指出理论是如何允许这种情况出现的，标度概念和重整化群处理提供了解答。以 des Cloizeaux 和 de Gennes 为代表的法国学者的另一项伟大成就显示，这一处理可以进一步扩展处理链开始交叠的情况，其成为所谓的亚浓溶液区。在这一章我们将介绍一些主要结果来提供初步的基本理解。

当溶解的链是聚电解质而非电中性的大分子时，情况就完全不同了。**聚电解质(polyelectrolytes)**通常在以水作溶剂的溶液中解离成有固定正或负电荷的聚离子和可移动的抗衡离子，新产生的库仑力比范德华力强得多，导致异常的溶液性质。

3.1　稀溶液和亚浓溶液

在稀溶液中高分子链是孤立的，只有在短暂地相遇时彼此才发生相互作用。在溶剂中增加高分子的浓度到一定程度时情况就会发生变化。如图 3.1 所示，当

聚合物分子发生密堆积时就达到一个极限状态，随后就开始相互穿插到一起。

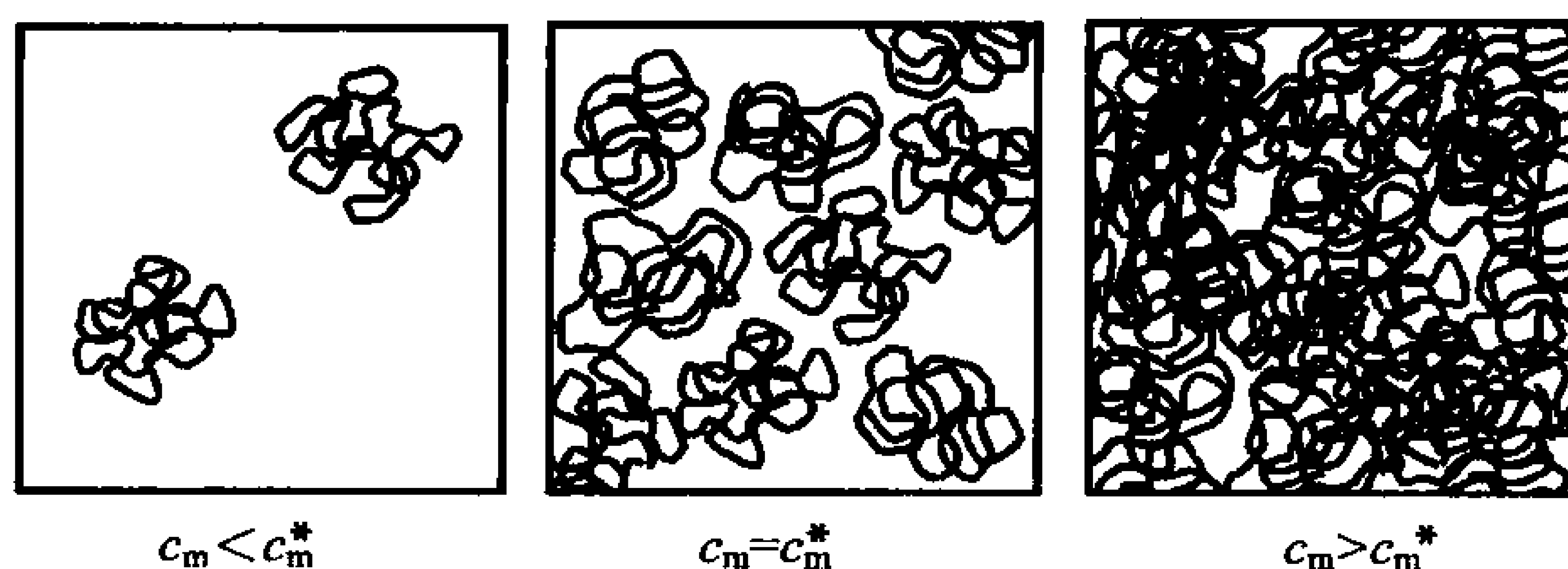


图3.1　高分子溶液：稀溶液区($c_m<c_m^*$)和带重叠链的亚浓溶液区($c_m>c_m^*$)。过渡出现在$c_m=c_m^*$，此时单链占据的体积正好覆盖样品体积

考虑到密堆积高分子的浓度与单链内的平均浓度相等，就可计算在此极限时的单体浓度，对于扩张的链我们可得到在**交叠极限(overlap limit)**处临界浓度c_m^*的表达式

$$c_m^* \approx \frac{N}{R_F^3} \tag{3.1}$$

由于继续处理需要唯一的表达方式，我们写出定义c_m^*的精确方程来代替以上的估算：

$$c_m^* = \frac{N}{R_F^3} \tag{3.2}$$

检查c_m^*的位置如何随聚合度变化是有趣的。对于良溶剂，可应用式(2.83)的标度律，我们得到

$$c_m^* = \frac{N}{a_F^3 N^{9/5}} = \frac{1}{a_F^3 N^{4/5}} \tag{3.3}$$

高分子在溶液中的体积分数ϕ一般是

$$\phi = V_m c_m \tag{3.4}$$

其中V_m表示单体体积，与临界浓度相关联的体积分数ϕ^*便成为

$$\phi^* = V_m c_m^* = \frac{V_m}{a_F^3 N^{4/5}} \tag{3.5}$$

由于a_F总是比单体的实际长度要大得多，我们有

$$\frac{V_m}{a_F^3} < 1$$

因此

$$\phi^* < N^{-4/5} \tag{3.6}$$

从这一计算可知，对于一个典型的高分子例如$N \approx 10^4$，链的穿插在体积分数0.001

以下已经开始。为了满足稀溶液条件，高分子的体积分数必须非常低，要低于10^{-4}。另一方面，高分子体积分数在$10^{-3}\sim10^{-1}$数量级的溶液，尽管仍可看作是低浓度，显然已受到链相互穿插的影响。为了把这类溶液与稀溶液和浓溶液区别开来，我们特地引入新的名字，它们被称为**亚浓溶液(semidilute)***。

渗透压

在讨论溶液行为时，最令人感兴趣的性质是渗透压Π，其依赖于温度和溶质浓度。在这一节我们将讨论这一依赖性的具体形式，并开始考虑稀溶液。

就像低摩尔质量的溶质那样，高分子也常在低浓度极限范围进行位力展开处理

$$\Pi = kT(A_1 c_{\mathrm{m}} + A_2 c_{\mathrm{m}}^2 + \cdots) \tag{3.7}$$

这是对溶质浓度的指数序列展开，A_i是第i阶**位力系数(virial coefficients)**。对于低摩尔质量分子的理想溶液，从第二位力系数A_2开始所有的高阶位力系数都消失了，我们进一步得到

$$A_1 = 1 \tag{3.8}$$

$\Pi(c_{\mathrm{m}})$依赖性就这样与理想气体的压力-浓度依赖性高度一致。对于溶解的高分子，第一位力系数不为1而由式(3.9)给出：

$$A_1 = 1/N \tag{3.9}$$

变化的原因是很容易看出来的。渗透压具有依数性，只产生于高分子质量中心的平动，不受链内自由度的影响。这意味着对高分子溶液，控制渗透压变化的是高分子密度

$$c_p = \frac{c_{\mathrm{m}}}{N} \tag{3.10}$$

而不是单体密度。这样位力展开就必须表达成

$$\frac{\Pi}{kT} = \frac{c_{\mathrm{m}}}{N} + A_2 c_{\mathrm{m}}^2 + \cdots = \frac{c_{\mathrm{m}}}{N}(1 + NA_2 c_{\mathrm{m}} + \cdots) \tag{3.11}$$

式(3.11)是适用于高分子稀溶液的位力展开，其中的二阶项也可以被解释为其描述由于溶解的高分子彼此之间的接触导致渗透压的增加。后者以正比于$c_{\mathrm{p}}^2 \propto c_{\mathrm{m}}^2$的概率出现。

对于实验研究，更方便的是另一种形式，可用质量浓度c_{w}代替单体数密度c_{m}：

$$c_{\mathrm{w}} = \frac{c_{\mathrm{m}}}{N_{\mathrm{L}}} M_{\mathrm{m}} \tag{3.12}$$

M_{m}描述单体的摩尔质量。另外，也可以用式(3.13)：

* 英文字面意思是半稀，但中文习惯称亚浓。——译者注

$$\tilde{A}_2 = \frac{N_L A_2}{M_m^2} \tag{3.13}$$

定义一个修正的第二位力系数 $\tilde{A}_2$，式(3.11)可重写成：

$$\frac{\Pi}{RT} = c_w\left(\frac{1}{M} + \tilde{A}_2 c_w + \cdots\right) \tag{3.14}$$

图 3.2 代表一种典型的实验结果，其显示一系列溶解在二甲苯中不同摩尔质量聚 α-甲基苯乙烯的渗透压对 c_w 的依赖性。首先，要注意 $c_w \to 0$ 的极限值随摩尔质量而变。实际上，其与

$$\lim_{c_w \to 0} \frac{\Pi}{RTc_w} = \frac{1}{M} \tag{3.15}$$

关系一致。其次，由于 $\Pi/(RTc_w)$ 随 c_w 而增大，我们有理由得到一个不可忽略的正的第二位力系数，其指示出一个良溶剂。第三个观察是，在高浓度极限，Π 的摩尔质量依赖性消失了。这会在高分子链相互穿插构建起一个缠结网络时出现。此观察告诉我们，一旦缠结网络形成，单链的性质就无关紧要了。

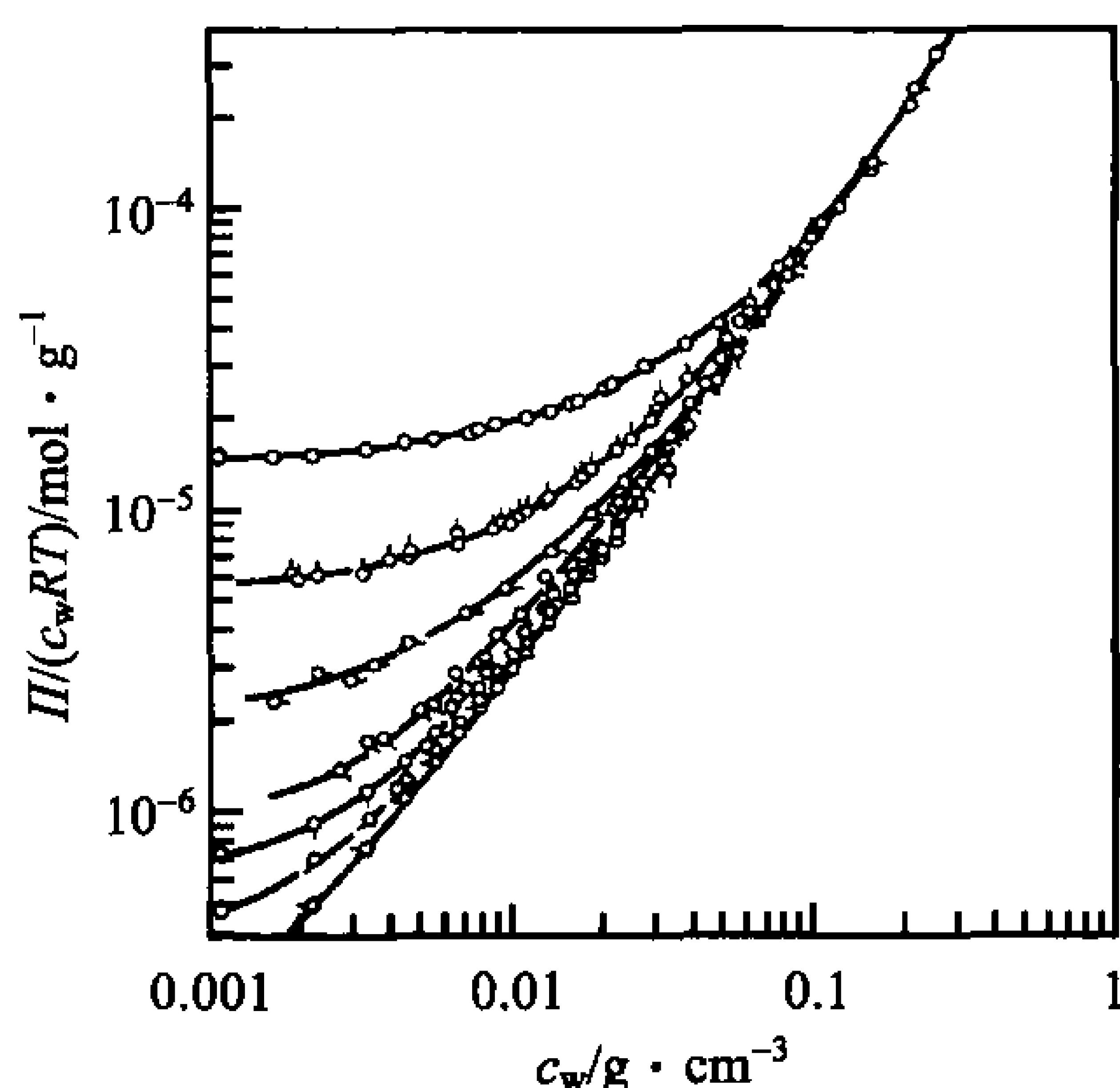


图 3.2　溶解在二甲苯中的聚 α-甲基苯乙烯样品测得的渗透压(25℃)，摩尔质量在 $M = 7\times10^4$ g · mol^{-1}(最高曲线)和 $M = 7.47\times10^6$ g · mol^{-1}(最低曲线)之间变化，数据来自 Noda 等[9]

图 3.3 是对同样一组数据以特殊的形式作图显示一个特别有趣的结果。我们利用线团重叠极限处高分子的质量分数 c_w^*，以一个约化变量 χ 代替 c_w，称为**重叠比(overlap ratio)**

$$\chi = \frac{c_w}{c_w^*} = \frac{c_m}{c_m^*} \tag{3.16}$$

c_m^* 或 c_w^* 来自于式(3.2)，其中 R_F 由光散射确定，或者如下面将要解释的，也可直接由 A_2 确定。同样坐标下也画出表达式 $\Pi M/(RTc_w)$。对于这一**约化渗透压(reduced osmotic pressure)**，我们有 $c_w \to 0$ 的共同极限，其独立于 M：

$$\lim_{c_w \to 0} \frac{\Pi M}{RTc_w} = 1 \tag{3.17}$$

这一重新作图步骤给出相当引人注目的结果：所有样品的曲线重合到一起。

从这些观察所得到的结论意义重大并且影响深远。高分子在溶液中相互作用，这种作用的细节在渗透压的浓度依赖性中变得很明显。图 3.2 和图 3.3 显示的结果清楚地表明相互作用服从普遍规律并且对所有的高分子和溶剂都适用。

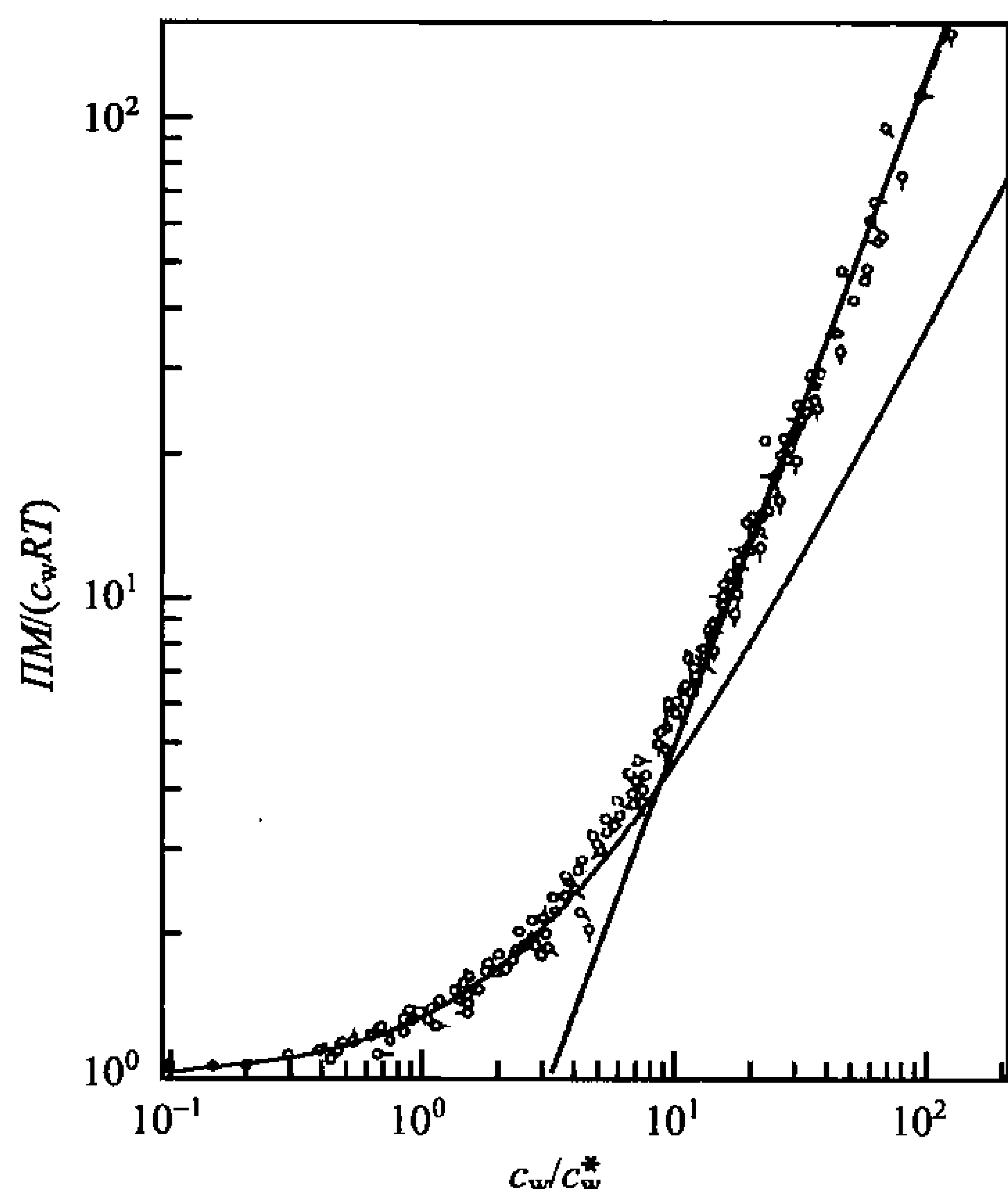


图 3.3　图 3.2 的数据以约化渗透压对重叠比作图，连续线对应于式(3.26)和式(3.41)的理论结果

让我们考虑在给定的情形下如何寻求高分子溶液的渗透压方程。首先，我们看看体系中有哪些独立变量。在稀溶液中，除了具体的温度 T 之外，我们有三个变量。要描述单链性质，我们必须知道 Flory 半径 R_F 和热相关长度 ξ_t 或参数 z，第三个变量是高分子的数密度 c_p。当高分子溶液离开稀溶液浓度范围进入到亚浓溶液区时，有更多的参数要考虑，于是问题就出现了。问题不是出于物理原因：我们遇到的是同一类相互作用，即排斥体积力，其不区别链单元来自同一条链或不同的链。此作用力效应暗含在 R_F 和 z 的值中。由于向亚浓溶液区过渡不带来新的力，也就不需要更多的参数。只要溶液中的单体浓度足够低，以至人们只可以计算二元相互作用，这种情形就保持有效。在高浓溶液区，三元相互作用变得越来越重要，上述情形就发生了变化。确定各独立变量后，我们就可构造以下函数依赖关系

$$\frac{\Pi}{kT} = c_p F(R_F, \xi_t, c_p) \tag{3.18}$$

F 是一个性质有待讨论的普遍函数，我们抽提掉因子 c_p 来确定极限 $F(c_p \to 0)$。由于我们期望 $c_p \to 0$ 的理想性质，可得到

$$F(c_p \to 0) = 1 \tag{3.19}$$

由图 3.3 所示的实验结果提示我们必须注意 F 的形式，其以偶合的方式包含 R_F 和 c_p，即 $c_p R_F^3$ 的乘积，并与重叠比一致，

$$\chi = \frac{c_m}{c_m^*} = c_p R_F^3 \tag{3.20}$$

我们因此写出

$$\frac{\Pi}{kT} = c_p F_\Pi(\chi, z) \tag{3.21}$$

其最早由 des Cloizeaux 提出。这里 ξ_t 由 z 替代。

对低浓度，我们以 x 的指数系列展开来表示 F_Π 函数：

$$F_\Pi = 1 + h(z)x + \cdots \tag{3.22}$$

由于链在 $z \to 0$ 时成为理想链，即 $\xi_t \to \infty$，我们必须有

$$h(z=0)=0 \tag{3.23}$$

另一方面，也可以使用通向库恩极限 $z \to \infty$ 的通道，就像在良溶剂中一样。理论显示存在一个定义完善的极限值，$h(z \to \infty)$，和相应的极限函数，后者只依赖于 x，

$$F_{\Pi}(x, z \to \infty) = F_{\Pi}(x)$$

如果使用这一极限函数，我们就得到高分子在良溶剂中所产生的渗透压的普遍方程：

$$\frac{\Pi}{kTc_p} = \frac{\Pi M}{RTc_w} = F_{\Pi}\left(x = \frac{c_w}{c_w^*}\right) \tag{3.24}$$

根据推导，式(3.24)在稀溶液和亚浓溶液中均有效。现在我们可以理解图3.3中的实验曲线确实代表普遍函数 $F(x)$。

在库恩极限 $h(z \to \infty)$ 条件下，式(3.22)的膨胀系数值可用重整化群方法来计算，结果如下：

$$h(z \to \infty) = 0.353 \tag{3.25}$$

图 3.3 所示包含对应

$$F(x) = 1 + 0.353x \tag{3.26}$$

的曲线来检验此结果。对比显示与 $x<2$ 时的数据符合得相当好。

式(3.21)的讨论可以给出一些直接的计算。首先，考虑稀溶液情况，$x \ll 1$，位力展开是有效的，我们写出 $F_{\Pi}(x,z)$ 的公式

$$F_{\Pi}(x,z) = 1 + h(z)x + \cdots \tag{3.27}$$

比较式(3.21)、式(3.27)和式(3.11)给出链重叠浓度 c_m 和第二位力系数 A_2 的关系：

$$c_m^* = \frac{h(z)}{NA_2} \tag{3.28}$$

用式(3.2)产生

$$A_2 = \frac{h(z)R_F^3}{N^2} \tag{3.29}$$

最后的公式把第二位力系数与 Flory 半径和链聚合度联系起来。把这个关系引入式(3.11)是有意义的，也可用高分子密度 c_p 代替 c_m，我们得到

$$\frac{\Pi}{kT} = c_p + h(z)R_F^3 \cdot c_p^2 + \cdots \tag{3.30}$$

式(3.30)给出一个有趣的结果，其揭示了渗透压超出理想行为，如右边从最低级开始第二项所描述的，可理解为是由占据体积为 $h(z)R_F{}^3$ 数量级的硬核排斥相互作

用所引起的。要看出这一点，比较式(3.30)和式(2.73)即可，后者对范德华气体有效。对于只有硬核相互作用的气体，即$\tilde{a}=0$，第二位力系数等于每个分子的排斥体积$\tilde{b}/N_L$。因此，我们给式(3.30)中的等效参数赋予相同的意义，这样我们的结果指出在溶液中的高分子链表现为硬球，球半径依赖于R_F，再加上z，即溶剂的品质。对于良溶剂，在库恩极限$h(z\to\infty)=0.353$时，半径近似于R_F。

由于两个线团交叠时单体间产生许多接触，这种强烈的排斥是可以理解的。我们可以用式(2.78)估计相关的能量。式(3.31)给出在两个高分子重力质量中心$r_{c,1}$和$r_{c,2}$周围的单体密度分布$c_m(r-r_{c,i})$

$$f_{pp}^{ev}(r_{c,1},r_{c,2}) = kTV_e\int\langle c_m(r-r_{c,1})c_m(r-r_{c,2})\rangle d^3r \tag{3.31}$$

通过假设高斯密度分布，我们得到在完全重叠$r_{c,1}=r_{c,2}$极限下，与内排斥体积相互作用能式(2.91)相同的表达式，只是前置因子相差了1/2。忽略数量级为1的前置因子，我们写出

$$f_{pp}^{ev}(r_{c,1}=r_{c,2}) \approx kTz\left(\frac{R_0}{R_F}\right)^3 \tag{3.32}$$

这必须与平均动力学势能相比较，后者与质量中心平移运动相联系

$$\langle u_{kin}\rangle = \frac{3}{2}kT \tag{3.33}$$

即使只有部分重叠，程度为β，我们有

$$\frac{\langle u_{kin}\rangle}{f_{pp}^{ev}} \approx \frac{1}{\beta z} \ll 1 \tag{3.34}$$

假定，如同在良溶剂和标准聚合度的情况下，有

$$z = N_{su}^{1/2} \gg 1 \tag{3.35}$$

结果在扩张链的稀溶液中，两个聚合物的互穿在很大程度上被抑制，这样它们确实类似于硬球。

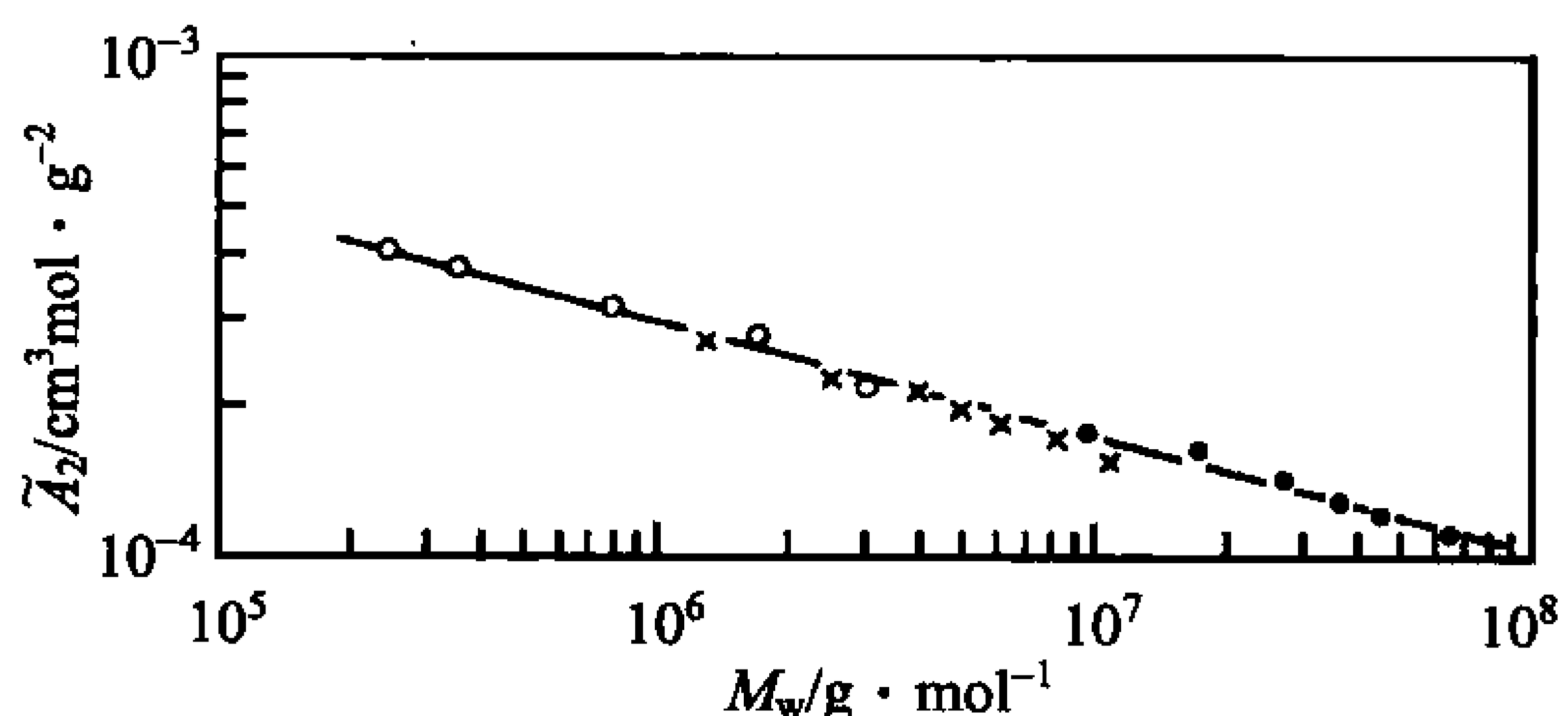


图 3.4 由聚苯乙烯的苯溶液得到的第二位力系数的摩尔质量依赖性，数据来自 Cotton[10]

式(3.29)允许预测 A_2 的摩尔质量依赖性。对于良溶剂，我们再次设定 $h(z)=h(z\rightarrow\infty)=0.353$，然后得到

$$A_2 = 0.353\frac{R_F^3}{N^2} = 0.353\frac{a_F^3 N^{9/5}}{N^2} = 0.353a_F^3 N^{-1/5} \tag{3.36}$$

图 3.4 显示由聚苯乙烯的苯溶液得到的实验结果。它们确实与指数律一致，$\tilde{A}_2 \propto A_2 \propto N^{-1/5} \propto M^{-1/5}$。

接下来我们考虑另一个极限，$x \gg 1$，与远高于重叠阈值的缠结亚浓溶液相联系。这里，聚合度 N 必须与之无关，图 3.2 的数据也证明了这一点。由于因子 c_p 和 F_Π 都包含 N：

$$\frac{\Pi}{kT} = \frac{c_m}{N}F_\Pi(x,z) \tag{3.37}$$

对于 des Cloizeaux 表达式(3.21)，这个条件意味着一个苛刻的要求。只有 F 渐近地显示出一个合适的指数律行为，c_p 所贡献的 N 依赖性才能被消除。假设

$$F_\Pi(x,z) \propto x^\mu \tag{3.38}$$

于是

$$F_\Pi(x,z) \propto c_m^\mu \frac{R_F^{3\mu}}{N^\mu} \propto c_m^\mu N^{4\mu/5} \tag{3.39}$$

我们得到

$$\frac{\Pi}{kT} \propto c_m^{\mu+1} N^{(4\mu/5)-1} \tag{3.40}$$

N 的指数必须消失，这时 $\mu=5/4$。引入这一值，我们得到渗透压在亚浓溶液区的浓度依赖性

$$\frac{\Pi}{kT} \propto c_m^{9/4} \tag{3.41}$$

图 3.2 和图 3.3 确认了这一预测。穿过高浓极限数据的连续直线给出的斜率精确对应式(3.41)。注意这与稀溶液区定性不同，那里 $\Pi \propto c_m^2$，我们由此可得出缠结进一步增强渗透压的结论。

Zimm 图

由于光散射实验可用于同时确定渗透压缩率和第二位力系数，这样就允许我们进一步检验理论预测。如在附录 A.3.2 节所解释的。散射理论的一个普遍方程把渗透压缩率 $(\partial c_m/\partial\Pi)_T$ 与前向散射联系起来[式(A.81)]

$$S(q=0) = kT\left(\frac{\partial c_m}{\partial \Pi}\right)_T$$

两侧均取倒数得

$$S^{-1}(q=0)=\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_{\mathrm{m}}}\right)_T \tag{3.42}$$

$(\partial\Pi/\partial c_{\mathrm{m}})_T$ 代表**渗透模量(osmotic modulus)**。

这一关系非常有用。首先，我们可以采用位力展开式(3.11)在稀溶液区范围内有效地计算渗透模量，结果是

$$S^{-1}(q=0,c_{\mathrm{m}}\to 0)=\frac{1}{N}+2A_2c_{\mathrm{m}} \tag{3.43}$$

第二步，对稀溶液式(3.43)与 Guinier 定律式(A.71)合并。后者通过

$$S(q\to 0,c_{\mathrm{m}}\to 0)=N\left(1-\frac{R_{\mathrm{g}}^2q^2}{3}+\cdots\right)$$

将 $q=0$ 时的曲率与高分子的回转半径相联系。再次取倒数，我们有

$$S^{-1}(q\to 0,c_{\mathrm{m}}\to 0)=N^{-1}\left(1+\frac{R_{\mathrm{g}}^2q^2}{3}+\cdots\right) \tag{3.44}$$

把倒散射函数写成两个表达式的乘积可实现合并：

$$S^{-1}(q\to 0,c_{\mathrm{m}}\to 0)=\frac{1}{N}\left(1+\frac{R_{\mathrm{g}}^2q^2}{3}+\cdots\right)(1+2A_2Nc_{\mathrm{m}}+\cdots) \tag{3.45}$$

式(3.45)在 q 和 c_{m} 两参数低值极限下正确描述了 S^{-1} 对其的依赖性，已众所周知是 **Zimm 图(Zimm plots)** 的基础。要利用这一方程，高分子溶液散射实验必须在散射角和浓度均可改变的情况下进行，多采用可见光为光源。q 和 c_{m} 外延到零可确定高分子的三个参数：回转半径 R_{g}、聚合度 N 和第二位力系数 A_2。

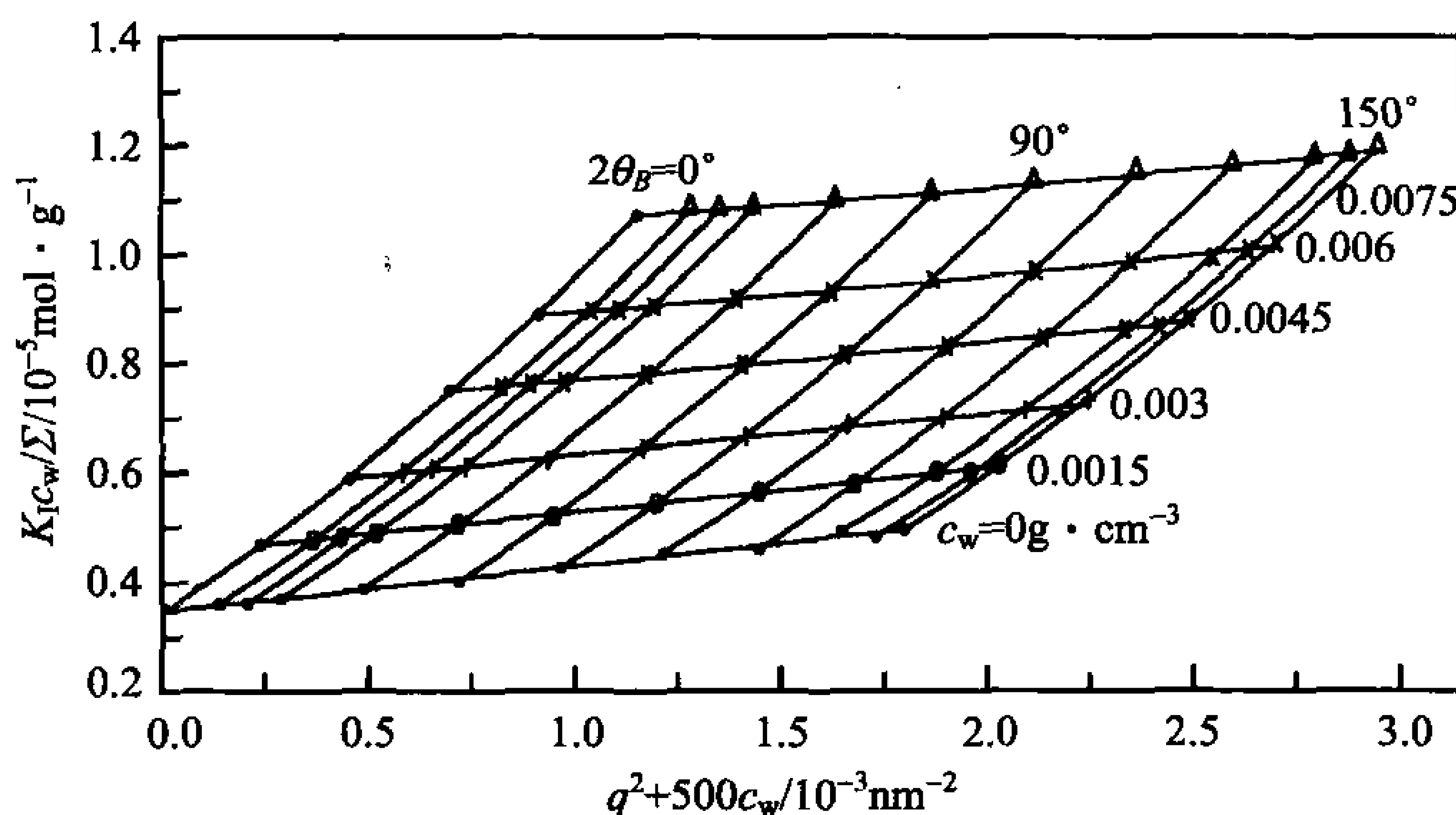


图 3.5 聚苯乙烯($M=2.8\times10^5\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$)二甲苯溶液在 25℃的光散射实验，结果以 Zimm 图显示，外延到 $c_{\mathrm{w}}=0$ 和 $q=0$，数据来自 Lechner 等[11]

外延以特定的方式进行。图 3.5 作为一个例子显示来自聚苯乙烯二甲苯稀溶

液的数据。散射函数的倒数以 $q^2+\beta c_w$ 之和的函数作图，这里 β 方便地取为常数。如果我们使用式(3.45)，两条线在出发处的斜率 $\mathrm{d}S^{-1}/\mathrm{d}q$ 和 $\mathrm{d}S^{-1}/\mathrm{d}c_m$ 将给出 $R_g^2/3$和 $2A_2$；极限值 $S^{-1}(q=0, c_m=0)$将给出 N。实际上在实验中常常使用可直接测量的量，例如瑞利比 Σ 和质量浓度 c_w，而不是 S 和 c_m。相应的取代也应用于式(3.45)，其随后转化为

$$\frac{c_w K_1}{\Sigma}=\left(1+\frac{R_g^2 q^2}{3}+\cdots\right)\left(\frac{1}{M}+2\widetilde{A}_2 c_w+\cdots\right) \tag{3.46}$$

其中

$$K_1=4\pi^2 n^2\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c_w}\right)^2/(N_L\lambda_0^4)$$

这里，n 代表折射指数；λ_0 是真空中的波长[见附录中式(A.50)和式(A.51)]。由此可得到由式(3.13)定义的改进的第二位力系数 $\widetilde{A}_2$。

式(A.81)也允许我们深入到亚浓溶液区检验渗透压公式。引入式(3.21)给出

$$\begin{aligned}S^{-1}(q=0, c_m) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}c_m}\left[\frac{c_m}{N}F_\Pi(x, z)\right]\\ &= \frac{1}{N}F_\Pi(x, z)+\frac{c_m}{N}\frac{1}{c_m^*}\frac{\partial F_\Pi}{\partial x}(x, z)\end{aligned} \tag{3.47}$$

对于库恩极限 $z\to\infty$所代表的良溶剂，我们得到

$$S^{-1}(q=0, c_m)=\frac{1}{N}\left[F_\Pi(x)+x\frac{\partial}{\partial x}F_\Pi(x)\right]=\frac{1}{N}F_\Pi'(x) \tag{3.48}$$

这里，$F_\Pi{}'(x)$表示另一个普遍函数。这样，$NS^{-1}(q=0)$对 x 作图有望给出一条唯一的曲线。这一预测在不同的高分子溶液中进行的光散射实验已经得到了确认。图 3.6 以稍微改进的形式给出一个实验结果。作为重叠比 x 的另一个选择，也可使用式(3.49)定义的量 x'

$$x'=A_2 N c_m \tag{3.49}$$

根据式(3.28)，x'正比于 x

$$x'=h(z=0)x=0.353x \tag{3.50}$$

使用质量浓度 c_w、摩尔质量 M 和改进的第二位力系数 $\widetilde{A}_2$，而不是 c_m、N 和 A_2，使图中的变量不变。这是由于

$$NS^{-1}(q=0)=N\frac{1}{kT}\frac{\partial\Pi}{\partial c_m}=M\frac{1}{RT}\frac{\partial\Pi}{\partial c_w} \tag{3.51}$$

和

$$x' = A_2 N c_{\mathrm{m}} = \tilde{A}_2 M c_{\mathrm{w}} \tag{3.52}$$

这里给出的论点只提供渗透模量在 $x \ll 1$ 和 $x \gg 1$ 时极限行为的信息，使用重整化群方法有可能导出横跨稀溶液区、过渡区和亚浓溶液区曲线的整个形状。图 3.6 包含一条理论推导出来的曲线，证明其与实验结果符合得很好，但在高浓溶液区出现偏离，从而指出了处理的局限性。如前面已经提到的，在高浓溶液区只考虑二元相互作用是不够的，也必须包括高阶的贡献。这样，情形变得更为复杂，普遍性也将失去。

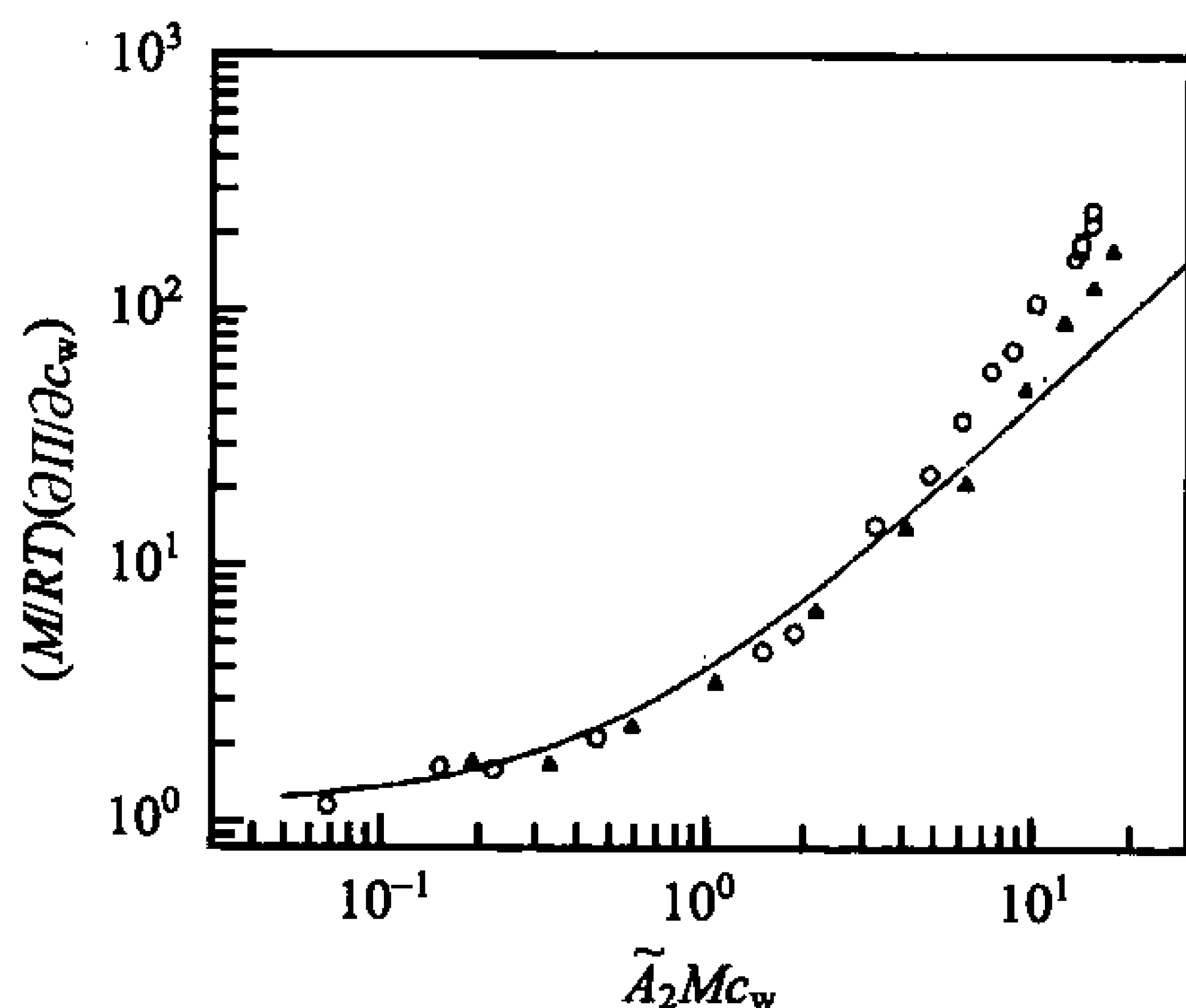


图 3.6　聚苯乙烯两个级分(M=2.3×10^4 和 4.7×10^4 g · mol^{-1})溶解在二甲苯中的约化渗透压，由光散射实验推导而得，在稀溶液和亚浓溶液区的结果与连续曲线给出的理论预测相符合[12]

3.2　排除体积力的屏蔽

在前一章我们考虑了单链在稀溶液区的结构。现在我们可能会问，在亚浓溶液中，这些结构如何变化。我们的讨论基于个别链的成对分布函数，为此我们专注于单链在链交叠和穿插状态时的结构。我们为这个链内成对相关函数选择带一个帽子的符号 $\hat{g}(r)$，以区别于普遍的包含来自所有链的单体的成对分布函数 $g(r)$。

对于 $\hat{g}(r)$，我们可以评估其在稀溶液和熔体两个极限条件下的行为。如早先在 2.3.2 节所解释的，我们发现在距离范围 $\xi_{\mathrm{t}} < r < R_{\mathrm{F}}$，孤立扩张的链有 $\hat{g}(r) \propto r^{-4/3}$。另一方面，在熔体中可观察到理想链行为，即当 $r < R_0$ 时 $\hat{g} \propto 1/r$。因此，从稀溶液区到熔体，变化必然会出现，并且我们确实有可能定性地描述它。Edwards 最先提供了解释，其理论确立了一个**屏蔽效应(screening effect)**。此观点认为，类似于德拜-休克尔理论(见 3.3 节)所描述的由于活动离子的存在所引起的电解质长程库仑力的屏蔽，如果其他聚合物分子的单体介入会屏蔽孤立单链内长程的体

积排斥力。在图 2.14 讨论熔体中链结构时，我们已经从不同观点涉及这一效应。当时我们指出外来单体的存在将减少并最终彻底消除原先属于同一条链的单体浓度梯度，这样阻止了链的扩张。在 Edwards的处理中，这一过程在形式上对应于一个由于与外来单体接触而起作用的屏蔽效应。

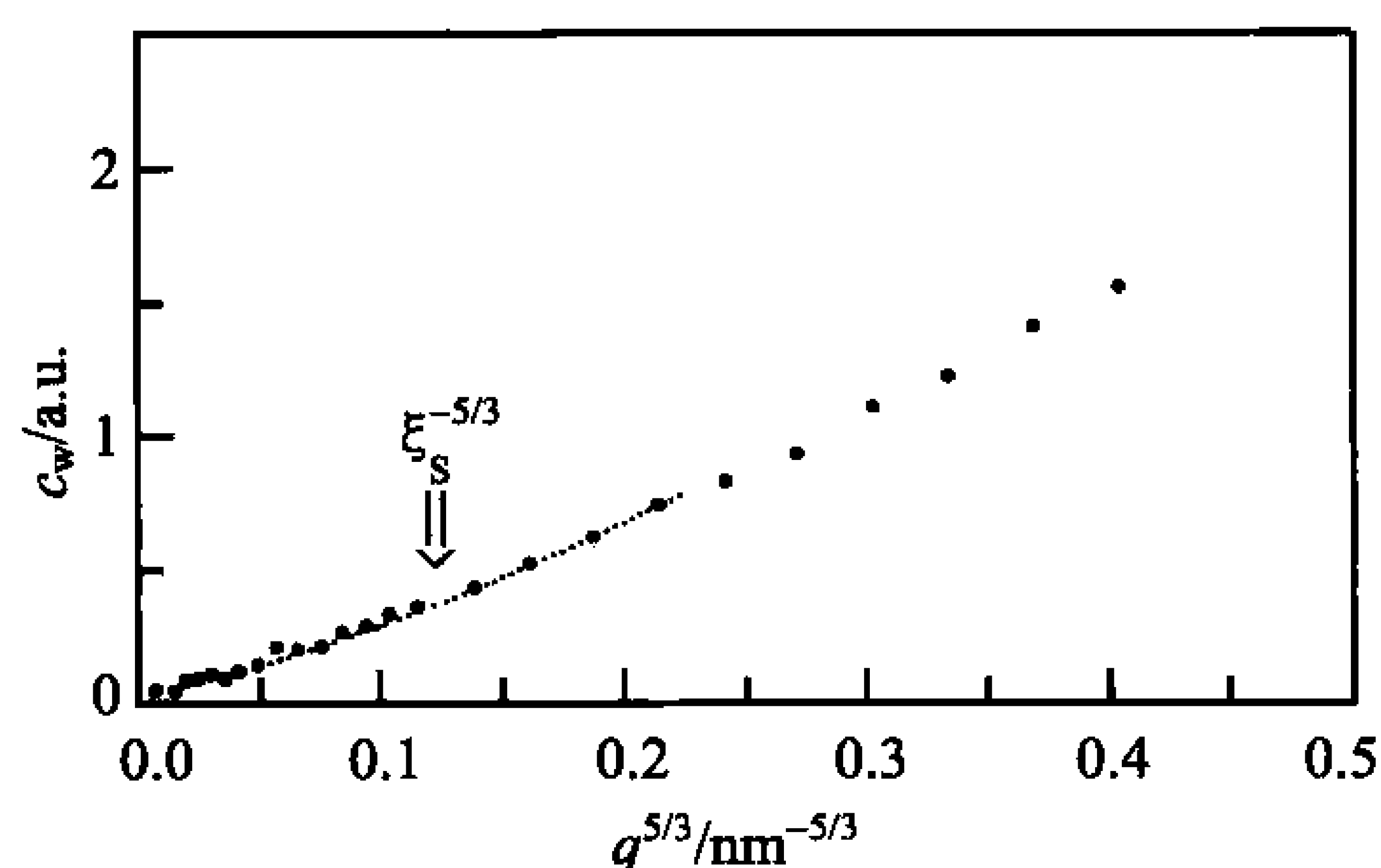


图 3.7　氘代和氢代聚苯乙烯($\overline{M}_w=1.1\times10^6\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)在二硫化碳($c_w=0.15\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$)的亚浓溶液中的中子散射实验结果。强度反映单个链的结构因子。在 $q^{5/3}\approx\xi_S^{-5/3}$ 处指示从扩张链散射到理想链散射的转变。数据来自 Farnoux[6]

在缠结链的溶液中屏蔽只有在一个特征距离之外才有效，该距离称为**屏蔽长度（screening length）**，标为 ξ_S。图 3.7 提供一个实验例子作为证据。我们来看聚苯乙烯在二硫化碳的亚浓溶液中测得的散射强度，画成 I^{-1}对 $q^{5/3}$的曲线。我们对亚浓溶液中的单链结构因子感兴趣。由 $\hat{g}$ 的傅里叶变换给出

$$\hat{S}(q)=\int\exp(-iqr)\hat{g}(r)\mathrm{d}^3r \tag{3.53}$$

如果溶解的聚苯乙烯包含少量氘代分子，$\hat{S}(q)$可以被测量。由于质子和氘子散射长度的极大不同，氘代链决定散射图案，其实可被描述成

$$I(q)\propto\hat{S}(q) \tag{3.54}$$

对于稀溶液，可观察扩张链的散射函数，$I\propto q^{-5/3}$，其对应于前面图 2.18 所示的直线。现在我们注意低散射矢量 q 处的变化，指示从扩张链的散射行为过渡到理想链，$I^{-1}\propto q^2=(q^{5/3})^{6/5}$，过渡在某一 q 处出现，后者与 ξ_S 以 $q\approx\xi_S^{-1}$相关。

综合目前为止收集到的所有信息，对于亚浓溶液中单链的成对分布函数我们可以预测图 3.8 所示的总体形状。出于显示的目的，我们选择 $4\pi r^2\hat{g}(r)$对 r 作图。曲线是四个范围内不同函数的复合，包括在持久长度 l_{ps}、热相关长度 ξ_t 和屏蔽长度 ξ_S 的过渡。直到 $r\approx\xi_S$，我们找到扩张链的性质，

- 它与 $r<l_{ps}$的刚棒相似，此时 $4\pi r^2\hat{g}$ 保持常数。
- 它在 $l_{ps}<r<\xi_t$ ($4\pi r^2\hat{g}\propto r$) 范围内首先表现出理想行为。
- 随后如散射定律所指出的显示排除体积效应，

$$\hat{g}\propto r^{-4/3}\rightarrow 4\pi r^2\hat{g}\propto r^{2/3}$$

这一效应持续上升到在 $r\approx\xi_S$ 的过渡区。那里我们再次进入理想链区域

$$4\pi r^2\hat{g}\propto r$$

最后的范围由链的尺寸所决定。

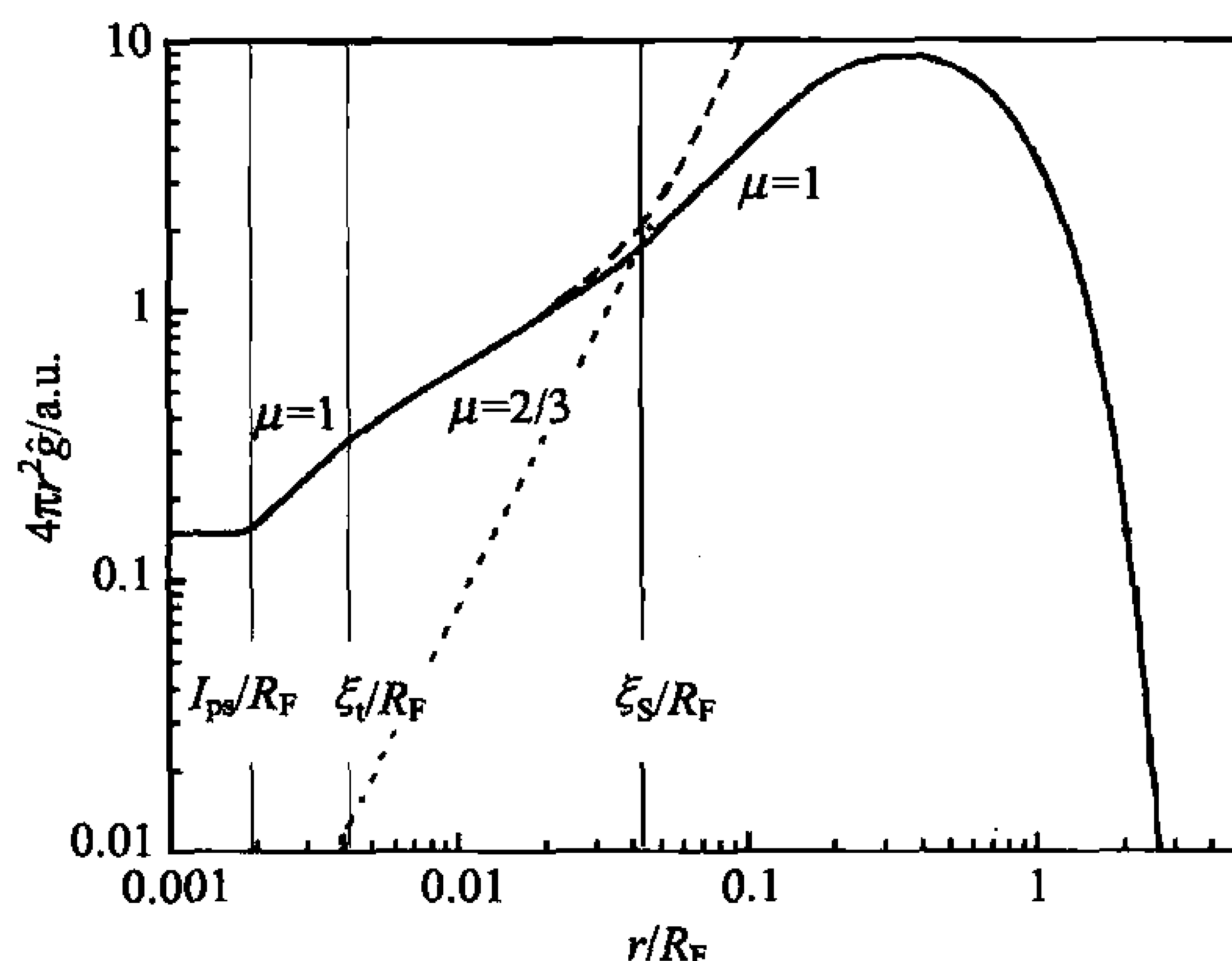


图 3.8　亚浓溶液中单个链的成对分布函数，显示特殊指数律 $4\pi r^2\hat{g}\propto(r/R_F)^\mu$ 的不同区域，R_F 指稀溶液状态的 Flory 半径。点线给出函数 $4\pi r^2\langle c_m\rangle$，虚线指出所有单体的成对分布函数 $4\pi r^2 g$，其在 $r>\xi_S$ 时偏离 $4\pi r^2\hat{g}$

由单链成对分布函数的知识也可预测所有单体成对分布函数 $g(r)$ 的普遍形状。$g(r)$ 在小距离和大距离极限下的行为是显而易见的。由于在小距离 r 的相关性大多来自于分子内本质，我们在那儿有 $g\approx\hat{g}$。另一方面，我们在大距离 r 有非零的渐近值，由 $g=\langle c_m\rangle$ 给出。确实，在屏蔽长度的帮助下，我们可以更精确地表达行为，即当 $r\ll\xi_S$ 时，

$$g(r)\approx\hat{g}(r) \tag{3.55}$$

当 $r\gg\xi_S$ 时，

$$g(r)\approx\langle c_m\rangle \tag{3.56}$$

为什么从一个极限到另一个极限的变化必须发生在 ξ_S？这一问题在直觉上是清楚的。ξ_S 主要对应于缠结点之间的距离。因为在这些点处单体与其他链发生相互作用，从而引起链结构的变化。因此在文献中，ξ_S 常常被称为**筛孔尺寸(mesh-size)**以强调其也可被解释为亚浓溶液中的链构成的缠结网筛孔直径。进一步假定 ξ_S 约等于当 $\hat{g}(r)$ 减小到与样品中平均单体密度同数量级的值时的距离 r 也说得通，

$$\hat{g}(\xi_S)\approx\langle c_m\rangle \tag{3.57}$$

这是由于此条件意味着分子内和分子间对于 $g(r)$ 有相似比例的贡献。图 3.8 也显示这些性质。$4\pi r^2 g$ 被一条在 $r\approx\xi_S$ 处偏离 $4\pi r^2\hat{g}$ 的虚线所指示。此图也包括直点线所给出的函数 $4\pi r^2\langle c_m\rangle$，其在 $r\approx\xi_S$ 处穿过 $4\pi r^2\hat{g}$。

对 $\hat{g}$ 的研究需要部分氘代样品的中子散射实验，而 $g(r)$ 的信息可由普通溶液

的标准 X 射线(或中子)散射实验得到。使用简单直接的步骤即可测量得到屏蔽长度 ξ_S,这可解释如下:高分子溶液的结构函数一般可由式(A. 25)给出,其对所有各向同性的体系有效(见附录 A. 1. 1 节)。

$$S(q) = \int_{r=0}^{\infty} \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 [g(r) - \langle c_m \rangle] dr$$

在小角范围内,我们可使用 q 指数的序列展开

$$S(q) = \int_{r=0}^{\infty} \left(1 - \frac{1}{3} q^2 r^2 + \cdots\right) 4\pi r^2 [g(r) - \langle c_m \rangle] dr \tag{3.58}$$

给出在 $q=0$ 处的曲线

$$\frac{d^2 S}{dq^2} = -\frac{2}{3} \int_{r=0}^{\infty} r^2 4\pi r^2 [g(r) - \langle c_m \rangle] dr \tag{3.59}$$

我们可以引入参数 ξ,写出

$$\frac{d^2 S}{dq^2} = -2\xi^2 S(0) \tag{3.60}$$

表示这一结果。根据定义,ξ^2 是函数 $4\pi r^2 [g(r) - \langle c_m \rangle]$ 二阶项的三分之一,ξ 因此是对这一函数宽度的测量。另一方面,图 3. 8 显示这一宽度主要与屏蔽长度一致,因此,我们可以把 ξ_S 看作 ξ。至此还没有 ξ_S 的精确定义,式(3. 60)提供了我们这样一个定义。

基于式(3. 60),$S(q)$在小角范围内可表示为

$$S(q) = S(0)(1 - \xi_S^2 q^2 + \cdots) \tag{3.61}$$

也可使用倒函数形式

$$S^{-1}(q) = S(0)(1 + \xi_S^2 q^2 + \cdots) \tag{3.62}$$

图 3. 9 显示聚苯乙烯在二甲苯中的亚浓溶液选择三种不同浓度进行小角 X 射线散射(SAXS)的实验结果,其与式(3. 62)一致,允许 ξ_S的浓度依赖性的确定。

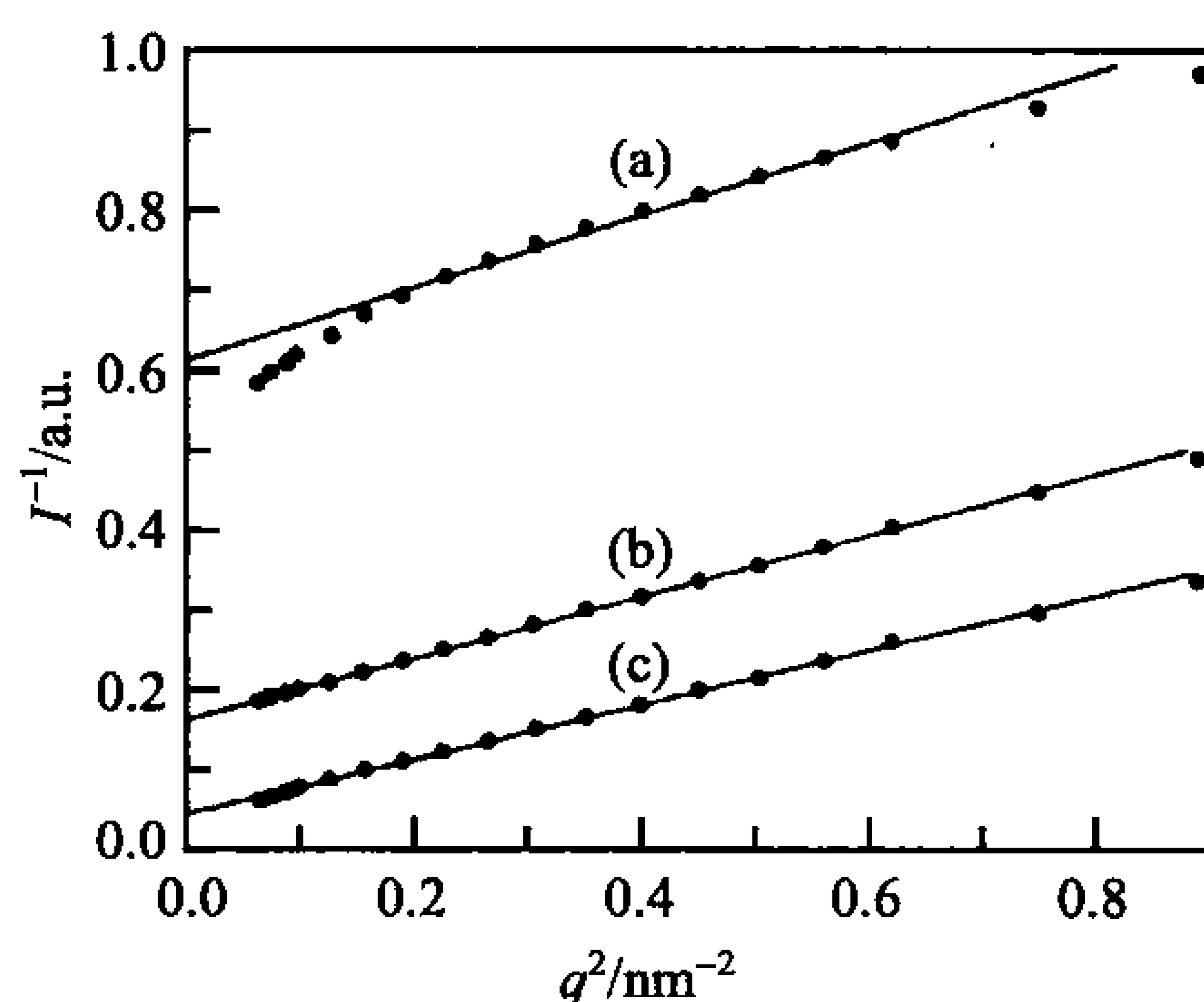


图 3. 9　聚苯乙烯($M=5\times10^4 g \cdot mol^{-1}$)在二甲苯中的溶液,其质量浓度 $c_w=$ 0. 0105(a)、0. 0953(b)和 0. 229g · cm^{-3} (c) SAXS 测量散射强度。数据来自 Hamada 等[13]

同样使用标度概念,可预测亚浓溶液范围内的这一依赖性。我们预计在良溶剂中只有一个相关参数,即重叠率 x,

写为

$$\xi_S = R_F F_{\xi_S}(x) \tag{3.63}$$

为了设定长度标尺，参数 R_F 包含在其中作为前置因子。F_{ξ_S} 在 $x \to 0$ 的极限值必须归一化

$$F_{\xi_S}(x \to 0) = 1 \tag{3.64}$$

在亚浓溶液范围内，我们再次预期幂律行为：

$$F_{\xi_S}(x \to \infty) \propto x^{\mu} \tag{3.65}$$

在此范围内，链剧烈重叠，ξ_S必须独立于 N，这只能由与一个合适的指数相关联的幂律来完成。应用式(2.83)和式(3.3)导出

$$\varepsilon_S \propto N^{3/5} N^{4\mu/5} c_w^{\mu} \tag{3.66}$$

ξ_S 独立于 N 需要

$$\mu = -3/4 \tag{3.67}$$

然后我们得到

$$\xi_S \approx R_F \left(\frac{c_w}{c_w^*}\right)^{-3/4} \tag{3.68}$$

图 3.10 示意出与图 3.9 所示相同体系的屏蔽长度的浓度依赖性。在较高浓度下可观察到的降低与标度律式(3.68)精确相符。

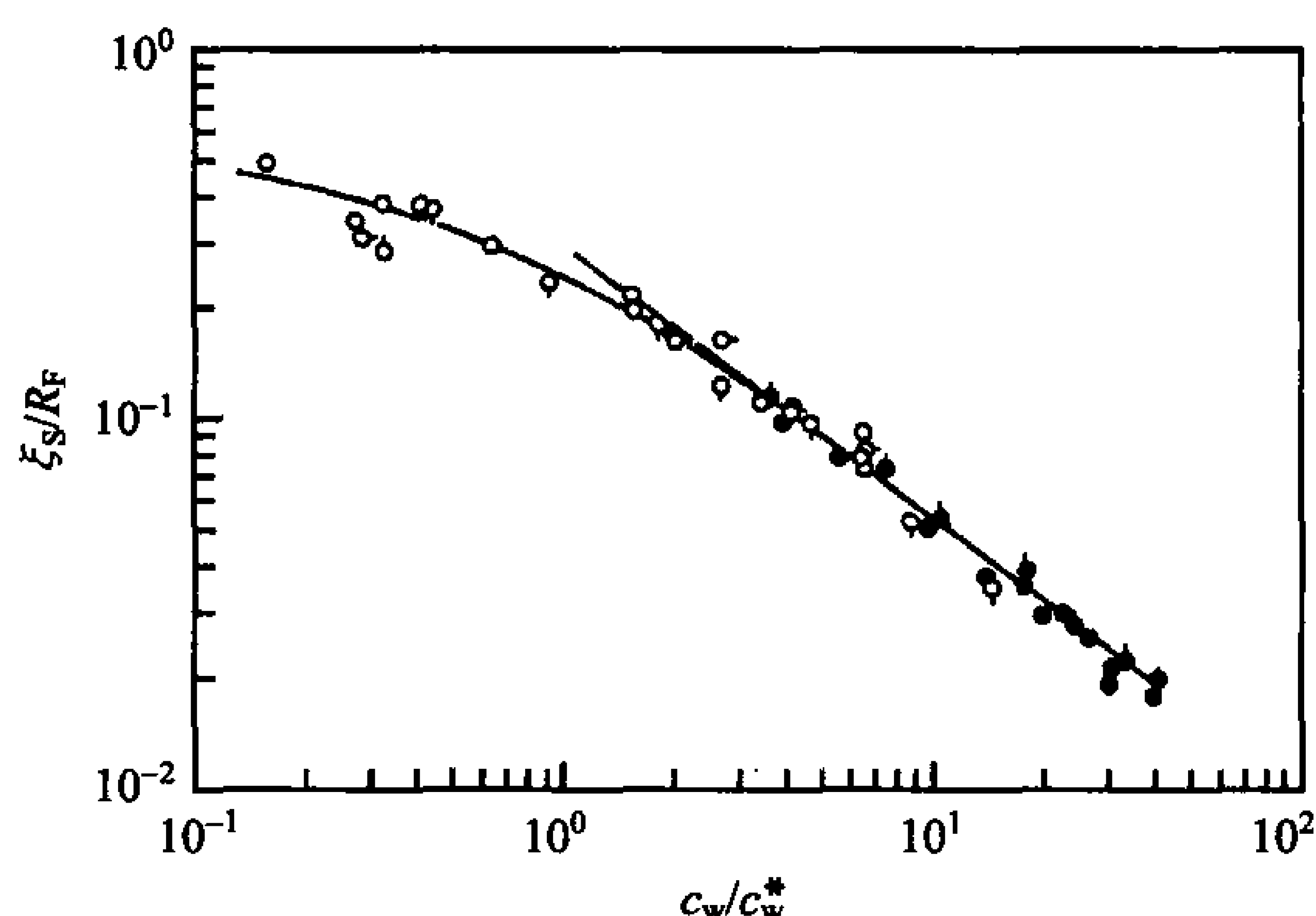


图 3.10　与图 3.9 相同的体系，数值由屏蔽长度 ξ_S 的浓度依赖性导出，数据来自 Hamada 等[13]

同样的观点可用来推导出一条链的均方末端距的浓度依赖性。如果从稀溶液的扩张链开始，我们预期增加浓度屏蔽开始起作用时，单链会缩回到理想链的尺寸。我们假定依赖性

$$\langle R^2\rangle^{1/2} = R_F F_R(x) \tag{3.69}$$

其中

$$F_R(x\to 0) = 1 \tag{3.70}$$

对亚浓溶液区更高的浓度，我们再次预期幂律

$$F_R(x\to\infty) \propto x^{\mu} \tag{3.71}$$

于是得到

$$\langle R^2\rangle^{1/2} \propto N^{3/5} c_w^{\mu} N^{4\mu/5} \tag{3.72}$$

另一方面，由于在相对屏蔽长度较远的距离处链表现出理想行为。我们有

$$\langle R^2\rangle^{1/2} \propto N^{1/2} \tag{3.73}$$

比较产生指数值，其值为

$$\mu = -1/8 \tag{3.74}$$

于是，我们得到线团直径对聚合度和浓度的依赖性方程：

$$\langle R^2\rangle^{1/2} \propto N^{1/2} c_w^{-1/8} \tag{3.75}$$

这一关系被示于图 3.11 中，其来自于质子和氘代聚苯乙烯混合于二硫化碳中的溶液，中子散射实验的结果证明为有效。

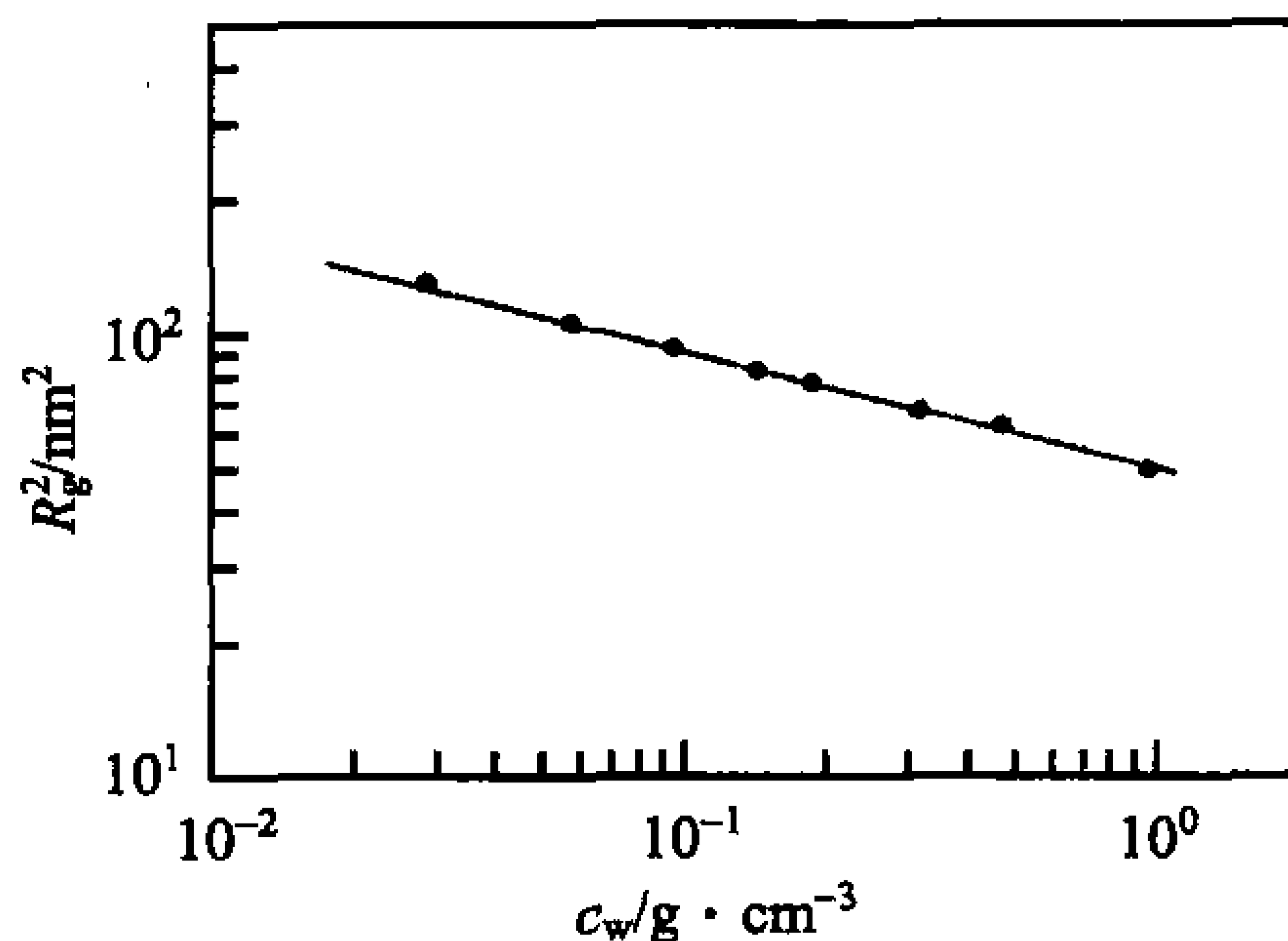


图 3.11　聚苯乙烯($M=1.14\times10^5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)溶解在二硫化碳中，回转半径随高分子浓度增加而收缩，数据来自 Daoud 等[14]

考虑这些结果，我们现在来看从稀溶液中扩张链到熔体中理想链的变化是如何完成的：随着浓度增加，屏蔽长度连续减小，如果其减小到热相关长度 ξ_t，所有的排除体积效应已经消失了。与此同时，链尺寸从稀溶液的 Flory 半径 R_F 缩减到熔体中高斯链的半径 R_0。

3.3 聚电解质溶液

目前为止所处理的溶液均包含电荷中性，即不带电的高分子。聚电解质是由包含可离子化基团的单体单元构造而成的，即该基团在水性环境中可解离成**固定在链上的阳离子或阴离子(chain-fixed kation or anion)**以及带相反电荷的**可移动抗衡离子(mobile counter-ion)**。一些典型的例子已经在表 1.2 给出。电荷是库仑力的来源，后者比范德华力强得多，因此能在长距离起作用。它们的存在以定性的方式改变了条件，导致非同寻常的溶液性质，特别指出的是：

(1)伴随着库仑排斥力引起的链伸展，链在溶剂中以依赖于浓度的平衡距离均匀分布。

(2)由于可移动抗衡离子的存在，在中性高分子溶液中特别低的渗透压再次上升到相对高得多的低摩尔质量体系的值。

在这节中，我们从两个基本效应的解释来开始讨论以上这些性质。

3.3.1 电荷的凝聚和屏蔽

有人可能一开始会想：一条聚电解质链在溶解时，所有抗衡离子会扩散开来，均匀地分布在溶剂中，结果是出于对链上固定电荷之间相互排斥的库仑力的反应而使链完全伸展。事实上，由于两个效应改变了这一条件，上述现象不会发生。

(1)在聚电解质链上离子化基团沿链的间距短，例如在每个单体单元上出现对抗衡离子的强烈吸引力，从而防止其扩散开去。其中一部分抗衡离子作为**沉积物(condensate)**保持在**聚离子(polyion)**周围最近的地方从而减小有效电荷密度。这就好像带基本电荷的单元只出现在沿链比单体长度大的距离 ξ_B，这一特征最小距离已知是 **Bjerrum 长度(Bjerrum length)**。

(2)链上所固定的电荷通常不会产生所有相应的库仑力，而是被一层抗衡离子所**屏蔽(screened)**。在所有电解质中均发现一团相反电荷云(聚离子和低摩尔质量离子)的形成，导致在某一距离范围之外库仑力实际上消失不见了。这一距离长度 ξ_D 已知是**德拜长度(Debye length)**，描述了电荷补偿云的尺寸，其随着由活动离子总浓度所决定的离子强度而变。

1. 棒状聚离子上的电荷凝聚

考虑单根棒状链半径 r_0，其在规则距离 l_{io}处包含单阶阳离子，即拥有线性电荷密度 e/l_{io}，如果其被带入介电常数为 ϵ 的溶剂中，就产生一个电场。相应的静电势 V 服从静电基本定律的应用，即

$$V = \frac{e}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 l_{io}} \ln \frac{r}{r_0} \tag{3.76}$$

其中 e 和 ε_0 分别代表基本电荷和电常数，该势呈柱状对称，r 表示从链轴出发的距离。想象单个单阶阴离子放置在链的近邻，其将在静电吸引力的作用下向链移动，还是拥有动能 $3kT/2$ 扩散开去？为了处理这个问题，我们建立图 3.12 所示的胞状结构，一系列柱状胞 i，内径为 r_i，围绕柱子有恒定的厚度 Δr。我们来看胞 i 被占据的概率，在胞 i 内的阴离子静电能

$$u_i = -eV(r_i) \tag{3.77}$$

在胞内与运动相关的熵计为

$$s_i = k\ln \frac{2\pi r_i \Delta r}{r_0^2} + \text{const} = k\ln \frac{r_i}{r_0} + \text{const} \tag{3.78}$$

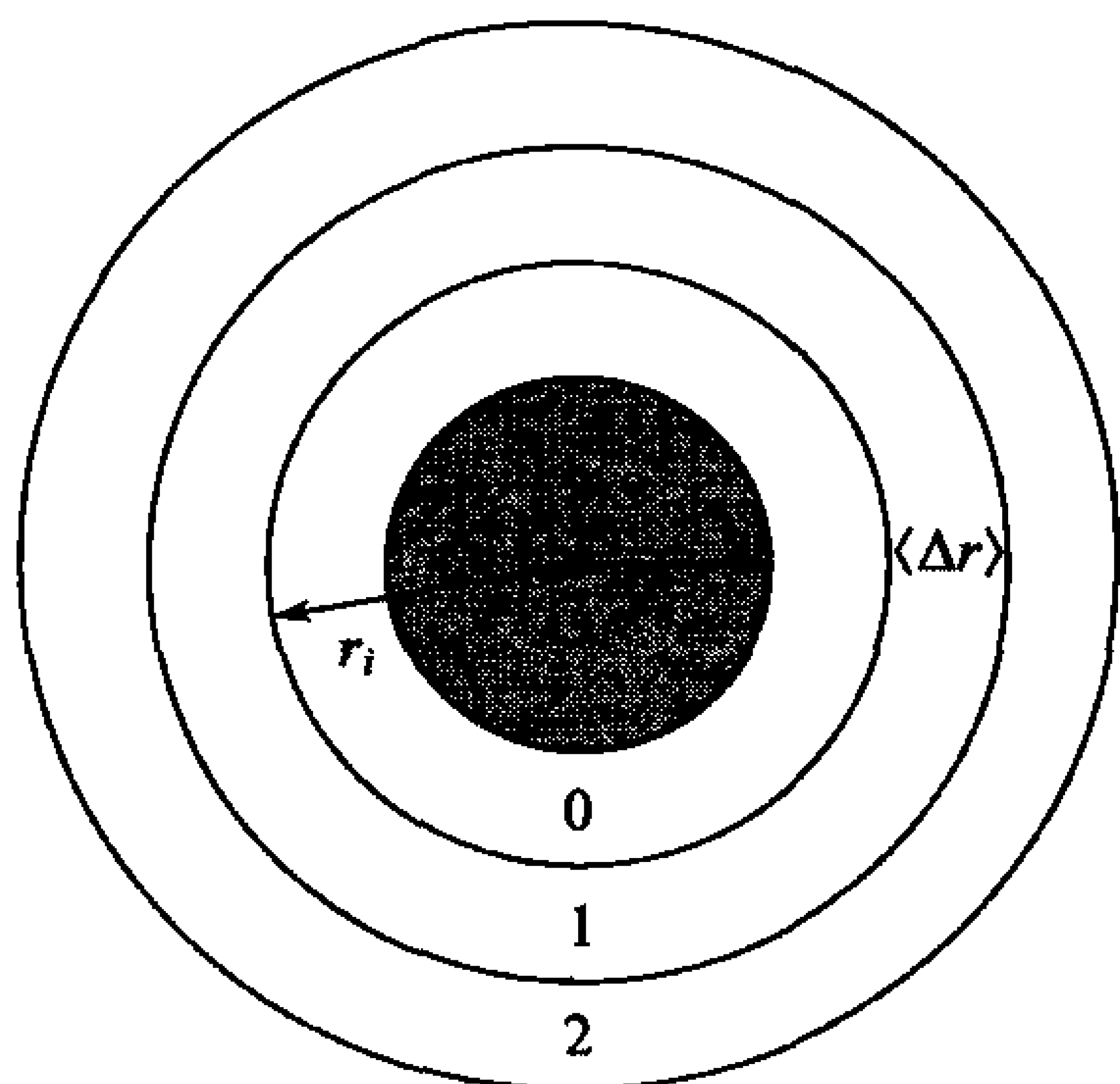


图 3.12　一根半径为 r_0 的棒状聚离子，其近邻被细分为内径 r_i 和厚度 Δr 的柱状胞

于是自由能为

$$f_i = u_i - Ts_i = \left(\frac{e^2}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 l_{io}} - kT\right) \ln \frac{r_i}{r_0} + \text{const} \tag{3.79}$$

$$= kT(\beta - 1) \ln \frac{r_i}{r_0} + \text{const} \tag{3.80}$$

其中

$$\beta = \frac{e^2}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 l_{io} kT} \tag{3.81}$$

如果有许多不发生相互作用的阴离子，在温度 T 下胞 i 内的阴离子数 n_i 服从玻尔兹曼分布，即

$$n_i \propto \exp \frac{-f_i}{kT} = \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^{1-\beta} \tag{3.82}$$

参考在链表面($i=0$)胞内的阴离子数目，可得到

$$\frac{n_i}{n_0} = \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^{1-\beta} \tag{3.83}$$

胞 0 占据的概率由

$$p_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^{\infty} \frac{n_i}{n_0}} \tag{3.84}$$

给出。在计算中，我们用积分代替加和，得到

$$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{n_i}{n_0} \approx \int_0^{\infty} x^{1-\beta} \mathrm{d}x \tag{3.85}$$

其中

$$x = \frac{r_i}{r_0} \tag{3.86}$$

对于$\beta \leqslant 2$，积分发散，结果 p_0 消失。在这些条件下，阴离子将不停留在链表面。当$\beta > 2$，情况将发生改变。积分仍会保持有限，概率 p_0 显示一个非消失的值。于是我们找到一个 β 临界值：

$$\beta = 2 = \frac{e^2}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 l_{io} kT} \tag{3.87}$$

结果是什么呢？结果指出存在一个沿链的临界距离 l_{io}，其值

$$l_{io} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT} = \xi_B \tag{3.88}$$

ξ_B 已知是 Bjerrum 长度。根据我们的讨论，其有以下意义：如果柱上相邻电荷间距大于 ξ_B，所有的抗衡离子将扩散开去，如果小于 ξ_B，一部分抗衡离子将停留在棒表面最近邻位置处。

对于疑问，我们得到了清晰的答案。然而实际的情形更加复杂。我们所考虑的是在聚阳离子产生的固定电场下独立的移动阴离子体系的行为，而现实是，阴离子彼此相互作用，换句话说，这将改变发生作用的电场。对于包含许多相互作用的阴离子体系，处理起来是很困难的，不存在精确的分析解。但是，我们可以使用一个很好的近似处理。有待处理的问题是需要同时确定两个变量：随空间变化的电荷密度 $\rho_e(r)$和变化的静电势 $V(r)$，边界条件由棒上固定的阳离子所设定。对于给定的电荷密度分布，静电势服从泊松方程的解

$$\Delta V(r) = -\frac{\rho_e(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tag{3.89}$$

反过来，$V(r)$决定电荷密度分布。应用玻尔兹曼统计，我们写出

$$\rho_e(r) \propto (-e)\exp - \frac{(-e)V}{kT} \tag{3.90}$$

这里与我们开始考虑的有所不同，静电势也算上阴离子的存在。系统在第二个方程中闭合，数值计算可得到解。计算给出以下结果。首先，前面的结论得到证实：对于 $l_{io} > \xi_B$，所有的抗衡离子从聚离子上扩散开去，产生式(3.76)给出的静电势。$l_{io} < \xi_B$ 给出新的结果。我们于是得出结论，部分抗衡离子保持在棒的附近，计算显示一部分阴离子在棒上凝聚后剩下的有效电荷密度正好是 e/ξ_B，从而独立于 l_{io} 的实际值，电荷密度总是表现为电荷好像放在间距 ξ_B 的位置上。

如果链不是完全刚性而是显示某种程度的弯曲将会怎样？哪一个是真实的？

基本答案是：只要与反映链的刚硬程度的持久长度相比，Bjerrum 长度比较小，此行为就不会改变。

2. 电荷屏蔽的德拜-休克尔理论

电解质中的阳离子倾向于被一层阴离子所包围，反之亦然。结果，单电荷产生的静电势被改变。当在介电常数为 ε 的电中性溶剂中产生一个孤立的正的基本电荷时，势能

$$V(r)=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \tag{3.91}$$

在电解质溶液中多重阴阳离子的存在屏蔽了这个势能，将空间依赖性改变为

$$V(r)=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\exp\left(-\frac{r}{\xi_D}\right) \tag{3.92}$$

依赖性的这一改变意味着源自阳离子的库仑力在距离 r 超过**德拜屏蔽长度(Debye screening length)**ξ_D 后实际上将消失。这一效应于 1923 年第一次由德拜和休克尔所发展的著名理论所解释。我们简短地概述其内容。此解释首先指的是低摩尔质量电解质，但结果可移植到聚电解质溶液体系中。

我们必须处理的问题与上一章所讨论的相似，必须确定通常相关联的函数 $V(r)$和 $\rho_e(r)$，即一个阳离子被固定在电解质环境中的静电势和电荷分布。我们考虑一个单价离子体系，如果给定电荷分布，由此所产生的势可通过解对各向同性体系有效的**泊松方程(Poisson equation)**来计算：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)V(r)=-\frac{\rho_e(r)}{\varepsilon_0\varepsilon} \tag{3.93}$$

因为包含了介电常数 ε，这允许我们考虑溶剂的极化性质。

反过来，给定的变化势 $V(r)$决定电荷分布 $\rho_e(r)$。**德拜-休克尔理论(Debye-Hückel theory)**使用玻尔兹曼统计，写出阳离子和阴离子的局部数密度，标为 $c_+(r)$ 和 $c_-(r)$：

$$c_+(r)=\bar{c}_+\exp\left[-\frac{eV(r)}{kT}\right] \tag{3.94}$$

$$c_-(r)=\bar{c}_-\exp\left[\frac{eV(r)}{kT}\right] \tag{3.95}$$

这里假定，密度 $\bar{c}_+$ 和 $\bar{c}_-$ 在从中心阳离子出发较大的距离处势场消失时 $\bar{c}_+=\bar{c}_-$。总的电荷密度 $\rho_e(r)$服从

$$\rho_e(r)=e\bar{c}_+\exp\left[-\frac{eV(r)}{kT}\right]-e\bar{c}_-\exp\left[\frac{eV(r)}{kT}\right] \tag{3.96}$$

如果动能相对于势能较大，即

$$\frac{eV}{kT} \ll 1 \tag{3.97}$$

可根据线性近似推导出

$$\rho_e(r) \approx -2e\bar{c}_+ \frac{eV(r)}{kT} \tag{3.98}$$

式(3.96)或其线性形式式(3.98)与式(3.93)一起使用，意味着把相互作用粒子的系统处理成为由所有粒子共同产生的势场下个别粒子的系统。在这个分子场中，粒子相互独立地运动。实际上这样处理是一个近似，但经常被使用，已知是**分子场(molecular field)**近似，这里我们得出一个定性正确的满意结果。

下一步解是从式(3.93)和式(3.98)中消除 $\rho_e(r)$，给出

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)V(r) = \frac{1}{\xi_{\mathrm{D}}^2}V(r) \tag{3.99}$$

这个微分方程已知是**泊松-玻尔兹曼方程(Poisson-Boltzmann equation)**，其只包含一个系数，即

$$\xi_{\mathrm{D}} = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon kT}{2\bar{c}_+ e^2}\right)^{1/2} \tag{3.100}$$

正如我们将看到的，ξ_{D} 具有前面已经介绍的德拜长度的性质。对任意组成的电解质的一个更普遍的例子进行类似的处理，其中带电荷 $\pm z_i e$ 的离子数密度 $\bar{c}_i$，给出

$$\xi_{\mathrm{D}} = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon kT}{I_{\mathrm{io}}}\right)^{1/2} \tag{3.101}$$

这里

$$I_{\mathrm{io}} = \sum_i \bar{c}_i z_i^2 e^2 \tag{3.102}$$

称为**离子强度(ionic strength)**，泊松-玻尔兹曼方程可被精确地解出，普遍解为

$$V(r) = \frac{\beta_1}{r}\exp\left(-\frac{r}{\xi_{\mathrm{D}}}\right) + \frac{\beta_2}{r}\exp\frac{r}{\xi_{\mathrm{D}}} \tag{3.103}$$

把式(3.103)代回到式(3.99)可以证明这一点。$V(r\to\infty)=0$ 作为显而易见的条件意味着 β_2 必须为零，导致

$$V(r) = \frac{\beta_1}{r}\exp\left(-\frac{r}{\xi_{\mathrm{D}}}\right) \tag{3.104}$$

结果的物理意义立刻被认识到：在一个离子附近聚集相反电荷离子导致这样一种**屏蔽效应(screening effect)**，其库仑场随着距离增长而削弱，并在超过 ξ_{D} 后最终消失。增加离子强度可减小屏蔽出现的距离。正如从式(3.98)和式(3.104)推导出来的，ξ_{D} 也描述围绕中心离子的**离子云(ion cloud)**的扩张。

在中心离子的最近邻，即 $r \ll \xi_{\mathrm{D}}$，库仑势不被屏蔽，因而可以充分地起作用。

这允许我们确定积分常数 c_1，所讨论的单价阳离子的最终解为

$$V(r)=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\exp\left(-\frac{r}{\xi_D}\right) \tag{3.105}$$

这样一种电荷屏蔽显然也可以在聚电解质溶液中被找到。这里，其特别影响聚离子上固定电荷之间相互作用的静电排斥力。这些力被所有移动离子，即抗衡离子和可能存在的其他低摩尔质量离子所屏蔽。围绕聚离子电荷的移动离子屏蔽云的尺寸同样由德拜长度所给出并由离子强度所确定。

如果体系中有足够高的盐浓度，屏蔽可以很强以至于聚电解质链完全失去其特殊性质，显示出与中性高分子链相似的行为。在足够高的盐浓度时，只要德拜长度小于链上有效电荷最小距离所决定的 Bjerrum 长度，这一变化就会出现。

3.3.2　链伸展、盐效应和链间有序化

在高度稀释的溶液中单个中性聚合物链呈线团构象，其尺寸可用分别对应 θ 溶剂和良溶剂的式(2.35)和式(2.83)标度律来描述：

$$R=a_0N^{1/2}$$

$$R=a_FN^{3/5}$$

同样在高度稀释的场合，哪一个是一条聚电解质链在介电系数为 ε 的溶剂中的构象？让我们假设有 $\phi_{io}N$ 离子化基团沿链规则分布，其间距为 l_{io}，且 $l_{io}>\xi_B$，然后所有的抗衡离子扩散开去，它们在溶液中的浓度可忽略不计。在这些条件下不出现屏蔽，链所固定的电荷之间的库仑力发挥全部的力量，很容易证明这样一种体系中的链开始伸展，即末端距正比于聚合度，

$$R\propto N \tag{3.106}$$

要显示这一点，我们还要求导致链扩张的库仑排斥力与作用在相反方向的橡胶熵弹性力保持平衡，对储存在直径为 R 数量级的总静电能的计算，我们写出

$$f_P^e\cong\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{e^2}{R}(N\phi_{io})^2=\frac{kT\xi_B}{R}(N\phi_{io})^2 \tag{3.107}$$

此表达式意味着数量级为 $e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon R)$ 的库仑相互作用能来自于链内 $(N\phi_{io})^2$ 离子对间的排斥相互作用。另一方面，橡胶熵弹性力导致末端距 R 的高分子链的自由能增加到值[与式(2.93)相比]。

$$f_P^S\cong\frac{kT}{Na_0^2}R^2 \tag{3.108}$$

R 的平衡值服从

$$\frac{d}{dR}(f_P^e+f_P^S)=0=-\frac{kT\xi_B}{R^2}(N\phi_{io})^2+\frac{2kTR}{Na_0^2} \tag{3.109}$$

我们得到

$$R^3 \cong N^3 \xi_B a_0^2 \phi_{io}^2 \tag{3.110}$$

即 $R \propto N$，指示一个伸展的链构象。

要知道链没有被完全伸展，R 与链的轮廓长度 Na_0 之比等于

$$\frac{R}{Na_0} = \left(\frac{\xi_B \phi_{io}^2}{a_0}\right)^{1/3} \tag{3.111}$$

由于沿链的电荷距离 $l_{io}=a_0/\phi_{io}$ 总是大于 ξ_B，我们发现

$$\frac{R}{Na_0} < 1 \tag{3.112}$$

一条孤立聚电解质链的构象确信是由蜷曲的亚单元构成的一个伸展物体。一个蜷曲的亚单元由 n 单体单元序列构成，其静电能来自于内排斥力 f^e，大小等于热能，即

$$kT \approx f^e$$

对于一个理想线团，式(3.107)可再次与 $R=a_0 n^{1/2}$ 一起使用，产生

$$kT \approx \frac{kT\xi_B}{n^{1/2} a_0}(n\phi_{io})^2 \tag{3.113}$$

亚单元中的单体数于是为

$$n^{3/2} \propto \frac{a_0}{\phi_{io}^2 \xi_B} \tag{3.114}$$

伸展的亚单元序列则有长度

$$R = \frac{N}{n} a_0 n^{1/2} \propto N \xi_B^{1/3} a_0^{2/3} \phi_{io}^{2/3} \tag{3.115}$$

这与式(3.110)精确相符。根据式(3.114)，亚单元的尺寸只依赖于 ϕ_{io}。因此，对于 ϕ_{io} 较小的带弱电荷的聚电解质链，亚单元可以相当大。

这表明孤立聚电解质链伸展的观点是直接得到的，但实验验证却很困难。确定溶解高分子链尺寸的主要技术—散射实验在链线形伸展之前达到其敏感极限，后者需要特别高度的稀释。然而，在比较低但不是特别低的聚电解质溶液浓度区，此技术可用来研究**加盐(addition of salt)**效应。由于库仑力被屏蔽，链收缩其尺寸。图 3.13 作为一个例子显示在溴化聚乙烯基吡啶 PvPB 稀溶液中执行光散射实验的结果。

这里，加入溴化钠引起回转半径 R_g 的连续降低。

讨论这一效应的一个途径是基于 2.4 节所介绍的持续链的性质。正如已经提到过的，当这一模型应用于聚电解质时，弯曲模量 E_b 与链骨架构造所给予的链内刚性和链固定电荷之间库仑排斥力都有关。后者依赖于总是大于 ξ_B 的沿链电荷

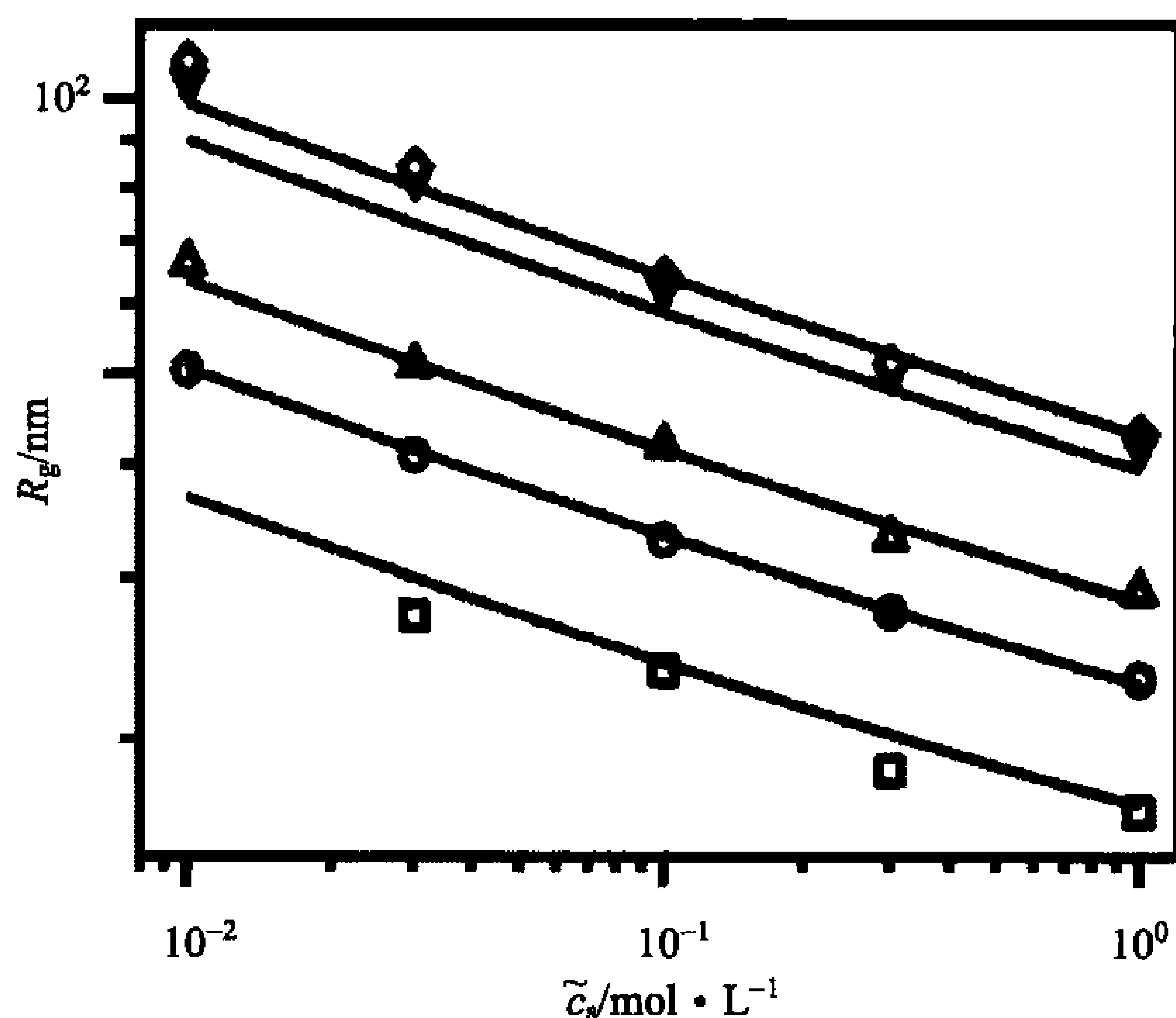


图 3.13 不同摩尔质量溴化聚乙烯基吡啶 PvPB($\overline{M}_W=1.68\times10^5\sim8.8\times10^5$ g · mol^{-1})的水溶液:光散射确定回转半径随加入溴化钠的浓度而变化。来自 Volk 等[15]

之间的距离 l_{io} 以及德拜长度。随着加入盐增加离子强度,德拜长度及其对 E_b 的静电贡献将减小。由于图中连续线很好地复制了结果,理论和实验达到完美的一致,这要求持续链模型所不包括的链单元间体积排斥力也必须被解释。实际上,静电力不仅增大 E_b,也对排斥体积效应的幅度有额外的贡献。

从高度稀释的溶液链伸展开始,聚电解质浓度增加时会发生什么?随着聚离子浓度增加,抗衡离子浓度也增加。因此离子强度同样增大。结果,德拜长度减小,屏蔽效应出现。在更大的浓度范围可见条件

$$R \gg \xi_D \gg l_{io} (\geqslant \xi_B)$$

在这些条件下,链蜷曲起来,既可以是理想的,也可以是扩展的,这取决于溶剂品质和浓度。在这样的溶液中进行散射实验证明形成了一种结构,即在聚电解质

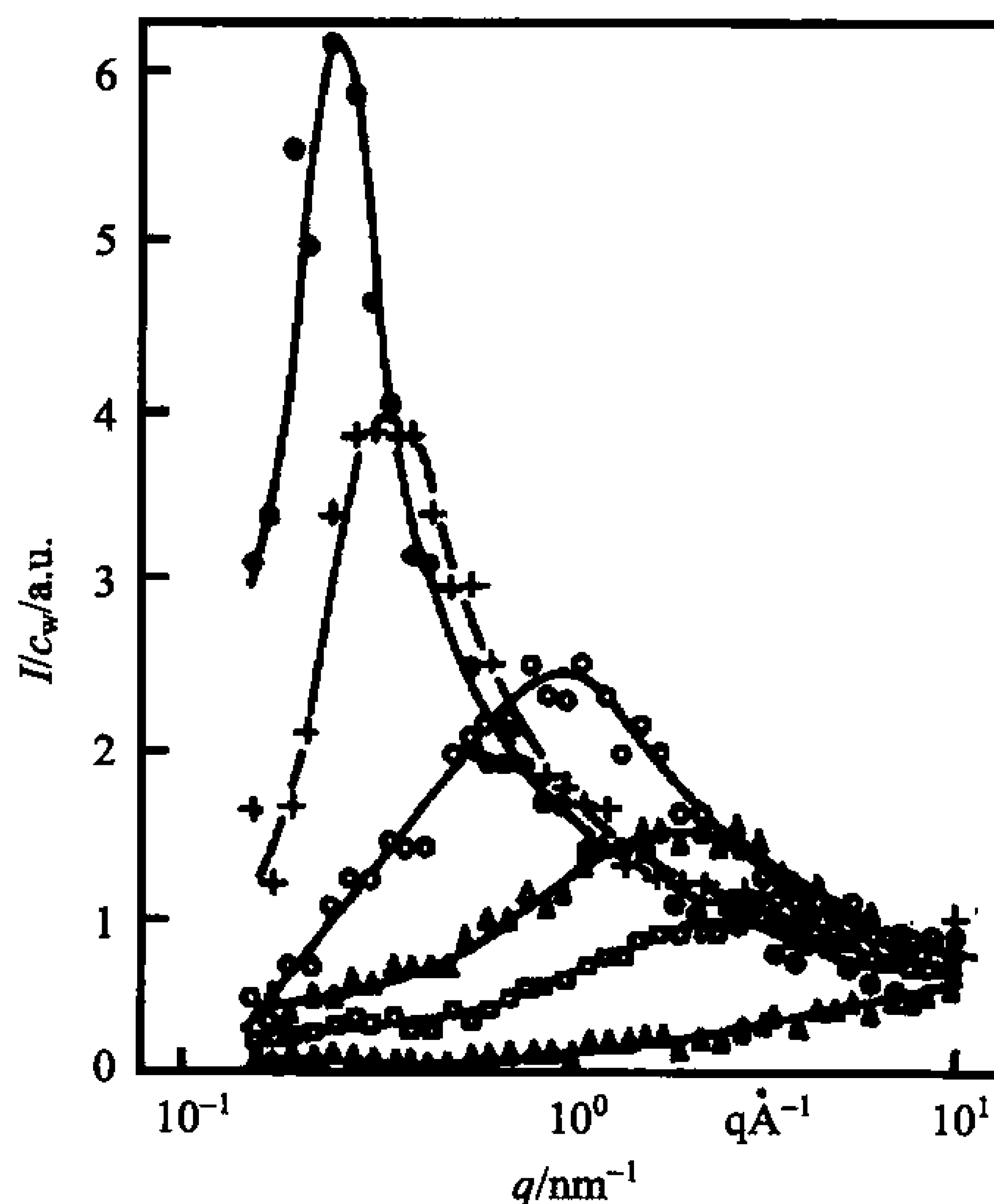


图 3.14 由聚苯乙烯磺酸钠 ($\overline{M}_w=3.54\times10^5$ g · mol^{-1})的无盐水溶液得到的小角中子散射曲线。高分子浓度在 1.0×10^5 g · L^{-1}(填充圆)和 2.3×10^4 g · L^{-1}(填充三角)之间。数据来自 Nierlich[16]

溶液中链的有序程度比在中性高分子的相应溶液中要高。有序的标志是在散射曲线上出现一个相当尖锐的峰。图 3.14 显示一个典型的例子。在峰的位置应用布喇格定律，可推导出一个特征距离 d，其随聚电解质浓度发生系统的变化，

$$d \propto c_{\mathrm{m}}^{-1/2}$$

如图 3.15 所示。这一依赖性指示刚棒至少在局部 10～100nm 距离范围内发生了平行堆砌。

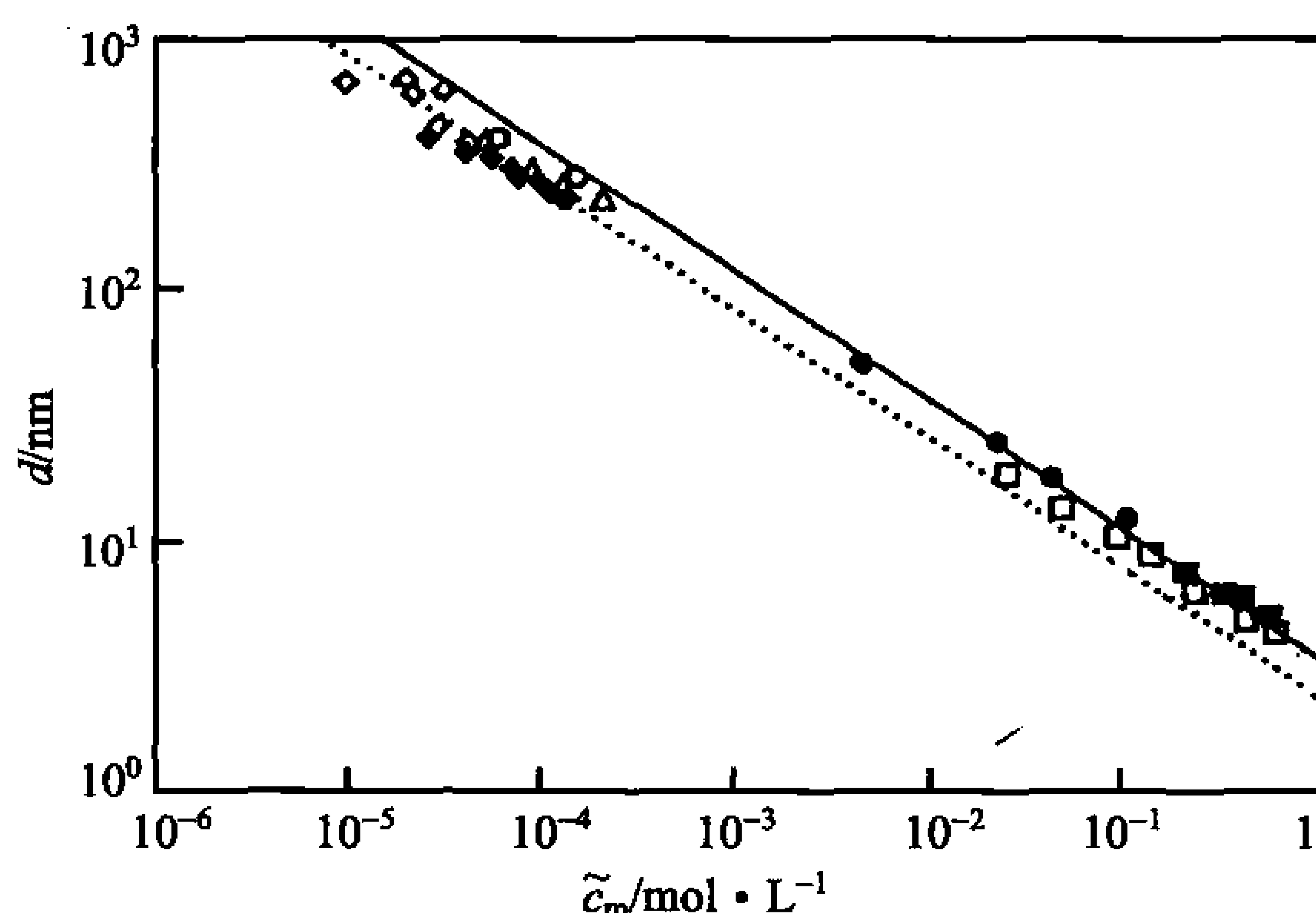


图 3.15　各种聚苯乙烯磺酸钠溶液测得的散射曲线峰位置推导而来的距离 d 的浓度依赖性，来自 Förster 和 Schmidt[17]

距离 d 的意义是什么呢？每个链固定电荷的平均体积在 $l_{\mathrm{io}}d^2$ 数量级，在均匀溶液中链均匀地分布在样品体积中，这意味着

$$l_{\mathrm{io}}d^2 \approx \frac{1}{c_{\mathrm{m}}\phi_{\mathrm{io}}} \tag{3.116}$$

$c_{\mathrm{m}}l_{\mathrm{io}}$项描述链固定离子和抗衡离子的浓度，因此其决定离子强度，如式

$$I_{\mathrm{io}} = e^2 c_{\mathrm{m}}\phi_{\mathrm{io}} \tag{3.117}$$

根据式(3.101)，德拜长度由

$$\xi_{\mathrm{D}} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{I_{\mathrm{io}}}\right)^{1/2} \tag{3.118}$$

给出或者由式(3.88)引入 Bjerrum 长度，如式

$$\xi_{\mathrm{D}} = \left(\frac{e^2}{4\pi\xi_{\mathrm{B}} I_{\mathrm{io}}}\right)^{1/2} \tag{3.119}$$

由式(3.117)我们写出

$$\xi_{\mathrm{D}} = \left(\frac{1}{4\pi\xi_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{m}}\phi_{\mathrm{io}}}\right)^{1/2} \tag{3.120}$$

由式(3.116)我们最终得到

$$\xi_D \approx \left(\frac{l_{io}d^2}{\xi_B}\right)^{1/2} \tag{3.121}$$

这是一个有趣的结果，对于由电荷凝聚所致 $l_{io} \approx \xi_B$ 的强电解质，有

$$d \approx \xi_D \tag{3.122}$$

在这种常见的情形下链相互间隔的距离等于德拜长度。对于弱电解质 $l_{io} > \xi_B$，距离 d 小于德拜长度，$d < \xi_D$。

3.3.3　渗透压

对于在一个由半渗透膜分隔成两部分的容器中的溶液可测量其渗透压。如果溶质分子只装在一个容器中且不能穿过薄膜，渗透压就会出现。渗透压只依赖于溶质分子的数密度，而与其大小无关。因此，对于中性不解离高分子的溶液，渗透压特别低，在稀溶液极限给出

$$\Pi = kT\frac{c_m}{N}$$

其中，c_m/N 描述高分子的数密度，对于聚电解质，行为完全改变，可移动的抗衡离子现产生一个近似于低摩尔质量溶液的渗透压。改变的原因是容易理解的：即使抗衡离子的小尺寸允许存在一个通道穿过半透膜，它们也不会离开溶液这半边空间，因为强静电力保持总体电荷中性。聚离子由于其尺寸不能离开其所在的半边空间，抗衡离子也保持在那儿并因此在渗透压的产生中几乎起全部作用。对于一个稀的聚电解质溶液，因此给出

$$\frac{\Pi}{kT} = \frac{c_m}{N} + \phi_{io}c_m \tag{3.123}$$

对应抗衡离子的第二项目前起主要控制作用，即

$$\frac{\Pi}{kT} \approx \phi_{io}c_m \tag{3.124}$$

写出这个表达式时假定沿链可离子化基团的距离大于 ξ_B，$l_{io} > \xi_B$，这样不会出现抗衡离子的凝聚。

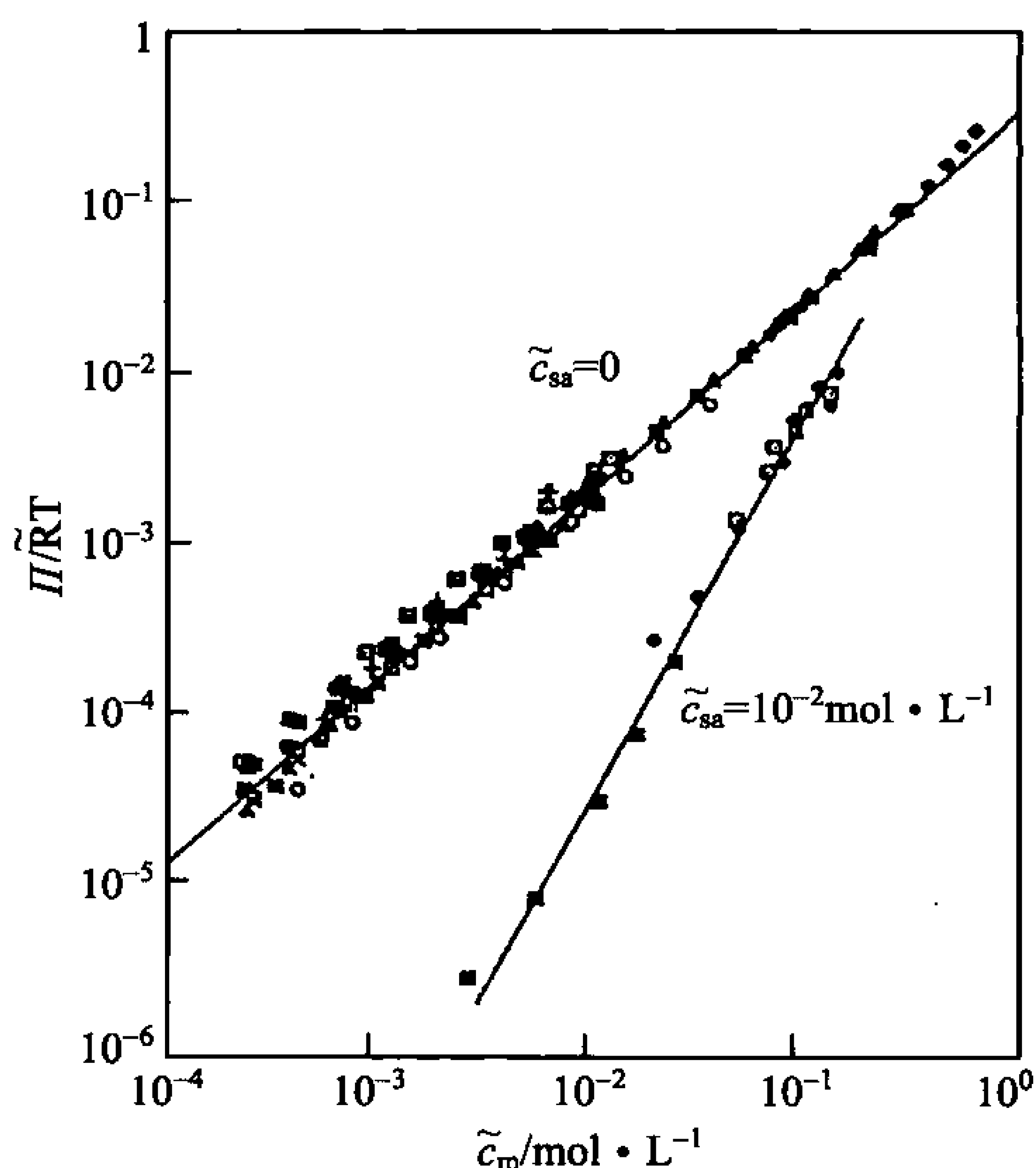


图 3.16　聚苯乙烯磺酸钠水溶液中加和不加氯化钠测得渗透压的浓度依赖性，来自 Wang 和 Bloomfield[18]

如果现在加盐于系统中会发生什么呢？图 3.16 给出一个实验结果答案。对于无盐聚苯乙烯磺酸钠溶液可见与式(3.124)一致的行为(lg-lg 图中的斜率实际上指出指数 9/8 而非 1 的增加，存在解释这一小偏离的努力)。第二条很陡的线指在以浓度 $10^{-2}\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$加入氯化钠的溶液，这一浓度依赖性现与中性聚合物所观察到的精确相符，即根据式(3.41)

$$\frac{\Pi}{kT}\propto c_{\mathrm{m}}^{9/4}$$

怎样来理解所观察到的现象呢？盐所提供的离子强度导致链固定电荷的完全屏蔽，然后，当 $\xi_{\mathrm{D}}<l_{\mathrm{io}}$，钠和氯离子自由地穿过半透膜，在两个半边容器中均可被见到。然而，由于两边保持电荷中性，等量的正、负盐离子必须沿各个方向穿过膜，为什么聚离子的抗衡离子在这些情形下不再起作用？答案早在很久之前的 1911 年就在唐南的工作中给出。考虑带正电的聚离子和与盐中带负电的离子等同的抗衡离子，让 c'_-为其在高分子半边空间的浓度，c'_+为在同一半边空间可移动的正盐离子的浓度。另半边容器只包含溶解的盐，其离子浓度为 c''_+和 c''_-。在高分子侧要保持电荷中性，

$$c'_- = c'_+ + c_{\mathrm{m}}\phi_{\mathrm{io}} \tag{3.125}$$

需要有更多负的而非正的移动离子；而在另一边，

$$c''_- = c''_+ = c_{\mathrm{sa}} \tag{3.126}$$

c_{sa}这里作为在不含高分子的半边空间中盐分子的数密度。即使盐分子的解离度非常接近于 1，仍然存在一些非解离的分子。由于它们可自由地穿过膜，其浓度标为 c_{+-}，在膜两侧相等。解离-络合平衡满足公式

$$c'_{+-} = c''_{+-} \tag{3.127}$$

$$\frac{c''_+ c''_-}{c_{+-}} = \mathrm{const} = \frac{c'_+ c'_-}{c_{+-}} \tag{3.128}$$

因此

$$c'_+ c'_- = c''_+ c''_- = c_{\mathrm{sa}}^2 \tag{3.129}$$

式(3.125)可重写成

$$(c'_- - c'_+)^2 = (c_{\mathrm{m}}\phi_{\mathrm{io}})^2 \tag{3.130}$$

式(3.129)乘以因子 4，接着加入式(3.130)，产生

$$(c'_- + c'_+)^2 = 4c_{\mathrm{sa}}^2 + (c_{\mathrm{m}}\phi_{\mathrm{io}})^2 \tag{3.131}$$

移动离子在两边的浓度差 Δc_{io}由

$$\Delta c_{\mathrm{io}} = c'_- + c'_+ - 2c_{\mathrm{sa}} \tag{3.132}$$

给出，因此数值等同于

$$\Delta c_{io} = (4c_{sa}^2 + c_m^2\phi_{io}^2)^{1/2} - 2c_{sa} \tag{3.133}$$

这是一个我们所寻找的量，因为 Δc_{io} 决定渗透压。在没有盐时，$c_{sa}=0$，我们有

$$\Delta c_{io} = c_m\phi_{io} \tag{3.134}$$

即不同只来自于聚离子的抗衡离子。另一方面，对高盐浓度

$$c_m\phi_{io} \ll c_{sa}$$

平方根表达式的系列展开给出

$$\Delta c_{io} \approx \frac{c_m^2\phi_{io}^2}{4c_{sa}} \tag{3.135}$$

通过以 Δc_{io} 替代式(3.123)中的 $\phi_{io}c_m$ 项可得到相关联的渗透压，导致

$$\frac{\Pi}{kT} = \frac{c_m}{N} + \frac{\phi_{io}^2}{4c_{sa}}c_m^2 \tag{3.136}$$

式(3.123)中的第二项(与 c_m 线性相关)被 c_m 二次方项交换，相关系数

$$A_2^{Do} = \frac{\phi_{io}^2}{4c_{sa}} \tag{3.137}$$

形式上代表第二位力系数，已知是对 A_2 的**唐南贡献(Donnan contribution)**。

式(3.136)意味着含盐溶液渗透压达到其值近于中性聚合物的低聚电解质浓度极限，加盐以后的渗透压测量可再次用于确定聚合度，

$$\lim_{c_m\to 0}\frac{\Pi}{kTc_m} = \frac{1}{N} \tag{3.138}$$

我们的讨论定性地解释了图 3.16 的结果：盐的解离再加上聚电解质共同抑制了抗衡离子的渗透压贡献，并把刚性的聚电解质链转化成更柔顺的准中性的链。在失去这些聚电解质特征时，中性体系的行为因此被恢复到在亚浓溶液范围内相关的标度律式(3.41)。式(3.136)正确地描述了普遍倾向，但不是一个精确的表达。首先，从聚电解质具有形成壳层和屏蔽效应的复杂结构观点来看，等式必须根据活性而非浓度来表达，进一步地，唐南表达式不是第二位力系数的唯一贡献，存在另一部分贡献，ΔA_2，通常解释为排除体积效应、溶剂品质和聚电解质溶液中见到的特殊有序现象。因此，可普遍地写出

$$\frac{\Pi}{kT} = \frac{c_m}{N} + A_2^{Do}c_m^2 + \Delta A_2 c_m^2 \tag{3.139}$$

来处理第二位力系数中的两个贡献。

进一步阅读

J. des Cloizeaux, G. Jannink: *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*, Oxford Science Publishers, 1990

H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina: *Polyelectrolytes*, Carl Hanser, 1994

M. Doi, S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, 1986

S. Förster, M. Schmidt: *Polyelectrolytes in Solution*, Advances in Polymer Science Vol. 120, Springer, 1995

A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov: *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press, 1994

M. Schmidt (Ed.): *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architectures*, Springer, 2004

第4章 高分子共混物和嵌段共聚物

自从混合开辟了一条综合不同材料性质的道路以来，有相当大一部分应用导向型的研究属于高分子共混物。可以举高分子产品的力学表现为例。在许多场合下，人们寻求一种综合高硬度且不易破裂的材料。大多数通用高分子材料不能同时满足这两方面的需求。这是因为增加硬度，即弹性模量，通常使样品更脆并且强度下降。使用混合物就可以得到两方面性能都优异的材料。聚苯乙烯(PS)与聚丁二烯(PB)的混合物即高抗冲聚苯乙烯就是一个代表性的例子。聚苯乙烯硬而脆，与橡胶混合就改性成为一种韧性材料并且仍能保持令人满意的硬度。这里，混合导致球形橡胶粒子嵌入在聚苯乙烯介质中形成两相结构。如果断裂能由于最终断裂前的屈服过程而很高，材料就是韧性的，这可以来自于橡胶球表面应力的增强。另一方面，聚苯乙烯介质中包含的橡胶粒子只导致硬度中等程度的减小。因此，共混材料的性能在许多场合优于纯的聚苯乙烯。也有其他例子表明力学性能的改进是通过两种高分子的均匀混合而非两相结构来得到的。一个著名的例子还是聚苯乙烯与聚苯醚共混，此时形成一个均匀相，力学测试显示了令人满意的强度和高弹性模量。

预测混合物的力学性能通常是很困难的，然而这只是第二步。第一步的困难是理解混合性质，即有关在什么条件下两种高分子化合物将形成均相体系或者两相结构的知识。而对于后者而言，重要的是结构如何发展以及如何加以控制。我们在这一节将处理这些问题：首先讨论两种高分子混合的热力学，并推导出可用于建立相图的方程，随后，将关注相分离动力学，特别是一种称为旋节线分解的特殊模式。

4.1 高分子混合物的 Flory-Huggins 处理

要处理一对高分子的混合性质，特别是依赖于温度和摩尔质量的不同类型相图，普遍格式可以提供一种基本的理解。

讨论两组分的混合性质一般会考虑吉布斯自由能的变化。图 4.1 关注这一点并引入相关的热力学变量。假设我们有 $\tilde{n}_A$ 摩尔的聚合物 A 占据体积 V_A，$\tilde{n}_B$ 摩尔的聚合物 B 占据体积 V_B，除去两部分空间的边界可引发混合，这样两组分扩张进入总体积，其大小 $V=V_A+V_B$。要找出混合是否确实出现，必须考虑吉布斯自由能的变化。这一变化称为**吉布斯混合自由能(Gibbs free energy of mixing)**，标记为 ΔG_{mix}，即

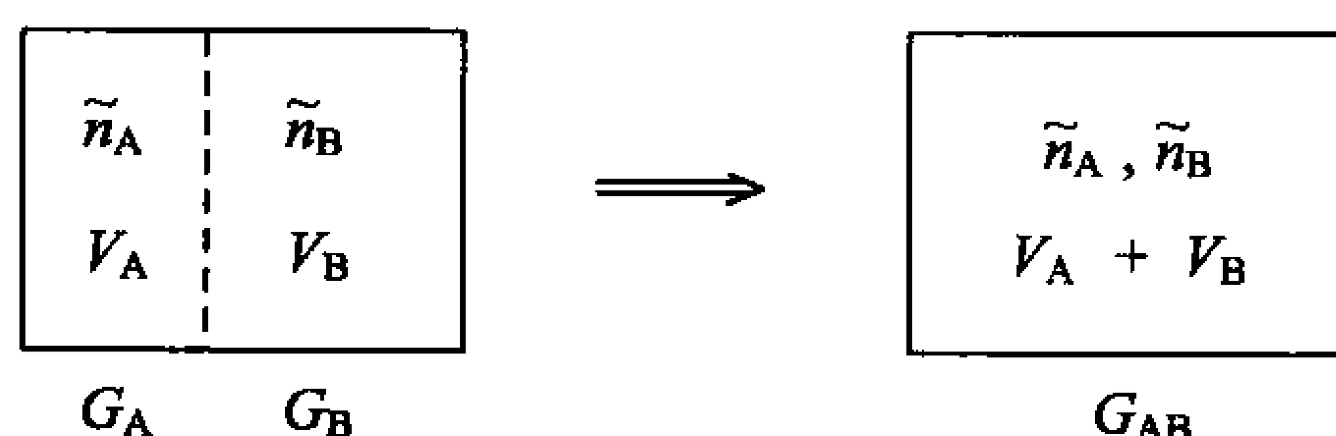


图 4.1 用来描述两种分别标为 A 和 B 的高分子混合过程的变量

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = G_{\mathrm{AB}} - (G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}}) \tag{4.1}$$

其中，G_A、G_B 和 G_{AB}表示化合物 A 和 B 在分离状态和混合状态时相应的吉布斯自由能。在处理中使用吉布斯自由能而非亥姆霍兹自由能，并且允许其包含恒压下伴随混合的体积变化。然而，由于相关项 $p\Delta V$ 总是可忽略的，这里只是形式上给出的一个评注。

Flory-Huggins 处理（Flory-Huggins treatment）把 ΔG_{mix} 表示成两部分贡献之和：

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = -T\Delta S_{\mathrm{t}} + \Delta G_{\mathrm{loc}} \tag{4.2}$$

其描述混合过程中的两个主要方面。首先，混合导致联系所有高分子分子质量中心运动的熵增加；其次，它改变局部相互作用和单体的运动。我们称后者为 ΔG_{loc}，并称**平动熵（translational entropy）**的增加为 ΔS_{t}。ΔS_{t} 及在吉布斯自由能中的 $-T\Delta S_{\mathrm{t}}$ 总是倾向于混合。另一方面，ΔG_{loc}，可能倾向也可能不倾向于混合，取决于单体-单体成对相互作用的特点。在大多数场合下，对于普遍的范德华相互作用而言，可以证明相似单体对之间的吸引能比不相似对之间要强。这一行为意味着 $\Delta G_{\mathrm{loc}}>0$，因此将不利于混合。作为自由能，$\Delta G_{\mathrm{loc}}$也包括局部效应引起的熵变化。例如，混合时总体积收缩或膨胀导致单体单元局部运动产生的构型数的变化，即包括在 ΔG_{loc} 中的熵变化。

把 ΔG_{mix}分解成这两部分贡献指出了混合过程的两个主要方面，但仅这一条还不够。实际使用中所需要的是 ΔS_{t} 和 ΔG_{loc}的清晰表达，这样就可计算这两部分贡献之和。Flory-Huggins 处理是基于这两部分的近似公式。我们先写出公式，然后讨论其来源和意义，公式包括以下两项：

（1）平动熵的增加被描述成：

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{t}}}{\tilde{R}} = \tilde{n}_{\mathrm{A}} \ln \frac{V}{V_{\mathrm{A}}} + \tilde{n}_{\mathrm{B}} \ln \frac{V}{V_{\mathrm{B}}} \tag{4.3}$$

引入混合物中两组分的体积分数 ϕ_A 和 ϕ_B，有

$$\phi_{\mathrm{A}} = \frac{V_{\mathrm{A}}}{V}, \quad \phi_{\mathrm{B}} = \frac{V_{\mathrm{B}}}{V} \tag{4.4}$$

ΔS_{t} 可写成

$$\frac{\Delta S_t}{\tilde{R}} = -\tilde{n}_A \ln\phi_A - \tilde{n}_B \ln\phi_B \tag{4.5}$$

（2）局部相互作用的变化可表达成公式

$$\Delta G_{loc} = \tilde{R}T \frac{V}{\tilde{V}_c} \chi \phi_A \phi_B \tag{4.6}$$

其包括两个参数。较不重要的参数是 $\tilde{V}_c$，表示对两种高分子共同的参考单元的（摩尔）体积。原则上其可任意选取，但常常等同于一个单体单元占据的体积；起决定性作用的参数是无量纲的 **Flory-Huggins 参数（Flory-Huggins parameter）**χ，以经验的方式决定每个参考单元局部自由能的变化。

这些表达式的物理背景是什么？文献中有很多讨论，主要基于 Flory 和 Huggins 的原始推导。由于全处理超出了我们的范围，这里我们只给出一个简化的观点，或许有助于提供一个基本的理解。此观点来自于一个**分子（molecular）**的或**平均场（mean-field）**的描述。我们把组成液体混合物的相互穿插并且相互作用的链的实际体系看作是等同于一个独立链的体系，其与许多链体系作为整体建立起来的共同的统一平均场发生作用，被平均场的一个积分形式所代表。给定链与所有其他链的相互作用有两个效应。第一个效应早先被讨论：与其他链的接触屏蔽链内体积排斥作用，导致理想链行为。Flory-Huggins 处理假定这个效应维持在混合物中，构象贡献不变。第二个效应在本章的介绍部分已经提及：二元混合物中的一条给定链与许多其他链接触，有效地积聚各种单体-单体相互作用，由此探测其平均值。混合带来的单体-单体相互作用的变化因此可表达成为平均场的变化，其具有分别对应 A 链和 B 链所有单元的均一值。

很容易验证式(4.5)和式(4.6)与这一图像一致。为了表达 $\tilde{n}_A$ mol 独立 A 链从初始体积 V_A 膨胀到最终体积 V 以及 $\tilde{n}_B$ mol B 链从 V_B 膨胀到 V 的平动熵增加，我们仅仅使用应用于理想气体的标准方程就能精确地导出式(4.5)。由于单链构象分布在混合时不变，所以没有进一步的熵贡献[Flory 在其原始处理中把式(4.5)相应地表述为总构型熵的变化，而非只与质量中心运动相联系]。

考虑 ΔG_{loc}的表达式，$\phi_A \to 0$ 和 $\phi_B \to 0$ 时 ΔG_{loc}必须被消掉，我们首先注意式(4.6)代表满足这一要求的最简单形式。如果我们考虑随着一 8 条 A 链从分离态迁移入混合物相互作用能的变化，就可了解更多的背景。每条链探测与近邻外来单体各种接触能的平均值，每个参考单元的势能增加可写成

$$\frac{z_{eff}}{2}\phi_B kT\chi'$$

这里，有效配位数 z_{eff}给出其他链可占据的最近邻数（以参考单元为单位），除以 2 是避免成对接触的重复计算。只有形成 AB 对时，局部吉布斯自由能才会增加，这以与 B 链单元的体积分数 ϕ_B 相等的概率出现。乘积 $kT\chi'$意味着使用一个无量纲

参数χ'来特殊表达这一能量的增加。我们也写出混合物中相应B链单元经历的势能变化

$$\frac{z_{\mathrm{eff}}}{2}\phi_{\mathrm{A}}kT\chi'$$

包含同一个参数χ'。要得到总体系的ΔG_{loc}，我们必须加上所有A和B链根据其相应分数配比的贡献，导出

$$\Delta G_{\mathrm{loc}} = \frac{V}{\tilde{V}_c}N_{\mathrm{L}}\frac{z_{\mathrm{eff}}}{2}(\phi_{\mathrm{A}}\phi_{\mathrm{B}} + \phi_{\mathrm{B}}\phi_{\mathrm{A}})kT\chi'$$

$$= \tilde{R}T\frac{V}{\tilde{V}_c}\phi_{\mathrm{A}}\phi_{\mathrm{B}}z_{\mathrm{eff}}\chi' \tag{4.7}$$

前置因子$VN_{\mathrm{L}}/\tilde{V}_c$给出体系参考单元数。我们可看出，如果设定

$$\chi = z_{\mathrm{eff}}\chi' \tag{4.8}$$

式(4.7)等于式(4.6)。最初引入χ参数只是为了计算接触能，然而其意义可普遍化。实际上这是必要的，实验指出ΔG_{loc}经常包括熵部分，这样我们普遍地有

$$\Delta G_{\mathrm{loc}} = \Delta H_{\mathrm{mix}} - T\Delta S_{\mathrm{loc}} \tag{4.9}$$

焓部分ΔH_{mix}反映在混合热中，其在吸热体系为正，放热体系为负。正如已经提到的，熵部分ΔS_{loc}常常是由于可获得的局部构象数的变化。

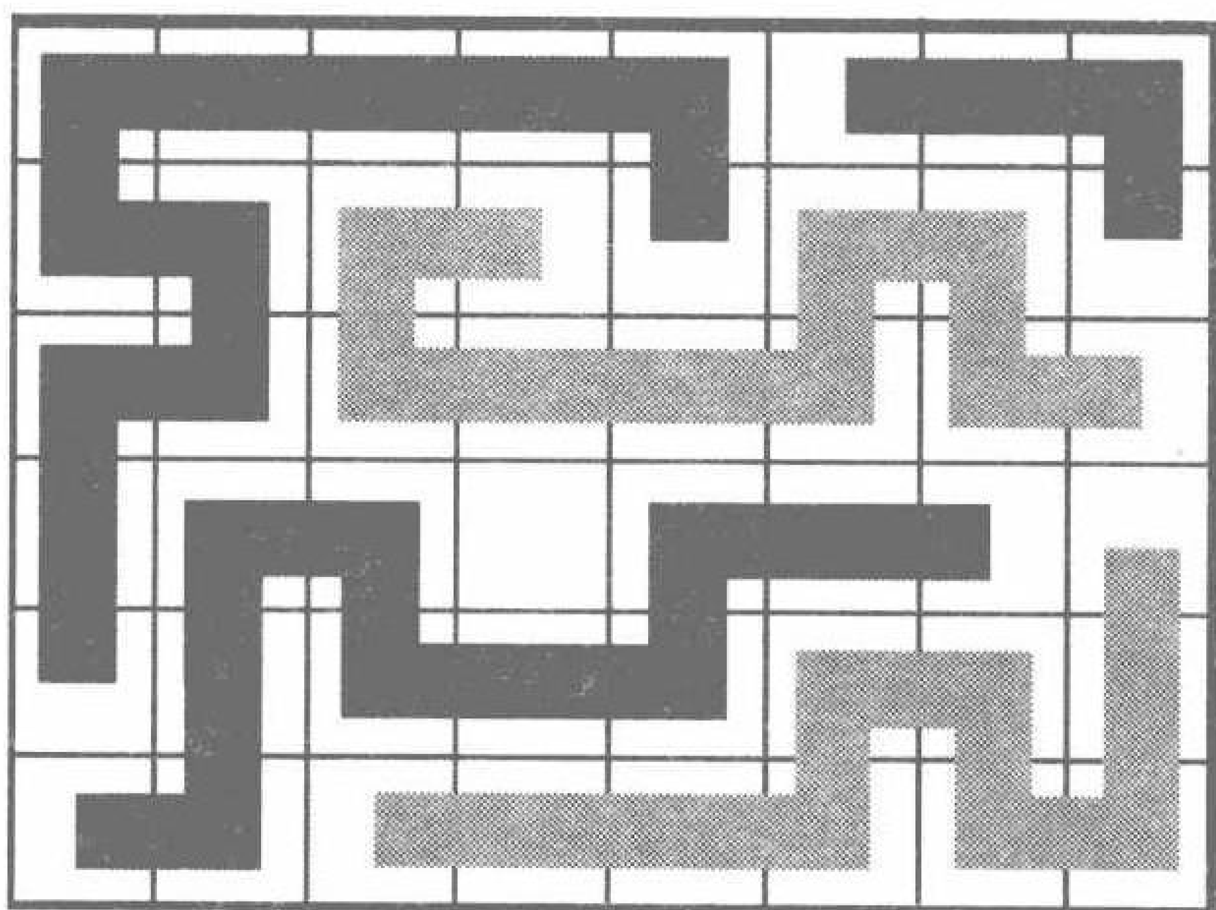


图4.2　高分子混合物的格子模型，构成两种高分子的等尺寸结构单元占据规整格子

在理论发展中，Flory使用的如图4.2所构成的**格子模型(lattice model)**是原始工作中一个很重要的特殊概念。

两种高分子A和B单元都有相同的体积$\tilde{V}_c$，占据配位数为z的规整格子的格点。假定相互作用能纯为焓的，只对最近邻对有效，加在分离态相互作用能之上的剩余贡献$kT\chi'$来自所有非相似单元配对。参数$\chi=(z-2)\chi'$被导出来处理这一模型，因此依赖于格点尺寸。Flory用统计热力学工具计算了这一模型。使用近似，他导出了式(4.5)和式(4.6)。

尽管在格子上模型化液态高分子混合物初看起来相当人为化，但还是合理的，因为其保留了ΔG_{mix}中焓和熵部分的重要方面。近年来，格子模型作为适合于计算机模拟的概念重新获得重视，数值探索使得评估Flory-Huggins处理的有效范围成为可能。实际上，理论的局限性是存在的，由于分析计算的困难，模拟计算非常有帮助而且也很重要，我们将在下面章节给出一个例子。

应用ΔS_{t}和ΔG_{loc}的两个表达式，式(4.5)和式(4.6)导致高分子共混物混合吉

布斯自由能的 Flory-Huggins 表达式

$$\Delta G_{mix} = \tilde{R}T(\tilde{n}_A \ln\phi_A + \tilde{n}_B \ln\phi_B + \tilde{n}_c \phi_A \phi_B \chi) \tag{4.10}$$

$$= \tilde{R}TV\left(\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A}\ln\phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B}\ln\phi_B + \frac{\chi}{\tilde{V}_c}\phi_A\phi_B\right) \tag{4.11}$$

$$= \tilde{R}T\tilde{n}_c\left(\frac{\phi_A}{N_A}\ln\phi_A + \frac{\phi_B}{N_B}\ln\phi_B + \chi\phi_A\phi_B\right) \tag{4.12}$$

这里，我们引入高分子摩尔体积 $\tilde{V}_A$ 和 $\tilde{V}_B$，并使用

$$\tilde{n}_A = V\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A} \text{ 和 } \tilde{n}_B = V\frac{\phi_B}{\tilde{V}_B} \tag{4.13}$$

以及参考单元的物质的量

$$\tilde{n}_c = \frac{V}{\tilde{V}_c} \tag{4.14}$$

当我们把根据结构单元数表达的聚合度代替摩尔体积时可得到第二个公式。如果我们对 A 和 B 结构单元选择相同的体积，并且都等于参考体积 $\tilde{V}_c$，我们有

$$N_A = \frac{\tilde{V}_A}{\tilde{V}_c}, \quad N_B = \frac{\tilde{V}_B}{\tilde{V}_c} \tag{4.15}$$

ϕ_A 和 ϕ_B 加起来为 1，

$$\phi_A + \phi_B = 1 \tag{4.16}$$

Flory-Huggins 公式(Flory-Huggins equation)(4.11)或式(4.12)很著名，并得到广泛的应用。它为出现大量有关高分子混合物性质的讨论奠定了基础。

从 ΔG_{mix}开始，混合熵 ΔS_{mix}服从

$$\Delta S_{mix} = -\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T}$$

$$= -\tilde{R}V\left[\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A}\ln\phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B}\ln\phi_B + \frac{\phi_A\phi_B}{\tilde{V}_c}\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}\right] \tag{4.17}$$

混合焓 ΔH_{mix}则服从

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T\Delta S_{mix} = \tilde{R}T\frac{V}{\tilde{V}_c}\phi_A\phi_B\left[\chi - \frac{\partial(\chi T)}{\partial T}\right] \tag{4.18}$$

这些表达式显示 χ 参数包括

$$\chi_S = \frac{\partial}{\partial T}(\chi T) \tag{4.19}$$

给出的熵贡献，和焓贡献

$$\chi_H = \chi - \frac{\partial(\chi T)}{\partial T} = -T\frac{\partial \chi}{\partial T} \tag{4.20}$$

二者建立 χ 如

$$\chi = \chi_H + \chi_S \tag{4.21}$$

式(4.19)指出，对于纯为焓的局部相互作用，χ 必须有温度依赖性，

$$\chi \propto \frac{1}{T} \tag{4.22}$$

此时，熵增加只与平动熵相联系

$$\Delta S_{\mathrm{mix}} = \Delta S_{\mathrm{t}} \tag{4.23}$$

混合热由式(4.24)给出

$$\Delta H_{\mathrm{mix}} = \tilde{R}T\frac{V}{\tilde{V}_{\mathrm{c}}}\chi\phi_{\mathrm{A}}\phi_{\mathrm{B}} = \tilde{R}T\tilde{n}_{\mathrm{c}}\chi\phi_{\mathrm{A}}\phi_{\mathrm{B}} \tag{4.24}$$

Flory-Huggins 公式为一对高分子相容性质的普遍性讨论提供了基础。如我们将看到的，这个公式可通过一个透明的方式得到并导致清晰的结论。我们以此开始：作为基本的要求，混合必须伴随着吉布斯自由能的降低。对低摩尔质量分子液态混合物，这主要是由平动熵的大幅度增加来得到的。对这些体系，即使 AB 相互作用能不利，即混合吸热的混合物，ΔS_{t} 的增加也可达到相容的目的。对高分子，我们发现一个定性不同的情况。Flory-Huggins 方程告诉我们，对高分子混合物，平动熵的增加特别小，在无限摩尔质量极限条件 $\tilde{V}_{\mathrm{A}}$ 和 $\tilde{V}_{\mathrm{B}} \to \infty$ 消失。后果是明显的：

(1) χ 的正值必然导致不相容。由于熵部分大多表现为正，可以说没有一个高分子混合物以正的混合热存在。

(2) 如果 χ 参数是负的，混合就会发生。

如果我们考虑相容性是高分子平动所导致的渗透压与单体间相互作用竞争的结果，这种行为的原因就清楚了。总是倾向于相容的渗透压依赖于高分子密度 c_{p}，而联系不同单体间相互作用的自由能密度的变化既可为正也可为负，是单体密度 c_{m} 的函数。由于 $c_{\mathrm{p}}/c_{\mathrm{m}} = 1/N$，渗透压部分相比于单体-单体相互作用效应特别小。因此，两种高分子的彼此相容性，即它们形成均匀混合物的潜力几乎完全由局部相互作用所决定。吸热条件是两种不同高分子之间混合的普遍规律，放热条件只是例外。因此，大多数高分子对不能形成均匀混合物。只有 A 和 B 单体之间发生特殊相互作用，即其以偶极-偶极相互作用、氢键或特殊给体-受体相互作用的形式出现，才会看到相容性。

所有这些结论均参照大的聚合度极限条件，重要的是 Flory-Huggins 方程允许我们考虑如果聚合度减小成中等或较小时相容性是如何变化的。出于简化的目的，我们选择讨论两组分具有相等聚合度的对称混合物，即

$$N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{B}} = N \tag{4.25}$$

利用

$$\frac{\tilde{n}_c}{N} = \tilde{n}_A + \tilde{n}_B \tag{4.26}$$

我们得到

$$\Delta G_{mix} = \tilde{R}T(\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)(\phi_A \ln\phi_A + \phi_B \ln\phi_B + \chi N \phi_A \phi_B) \tag{4.27}$$

要注意只有一个相关参数，即乘积 χN。对不同 χN 值计算 ΔG_{mix}对 ϕ_A 的依赖性示于图 4.3。

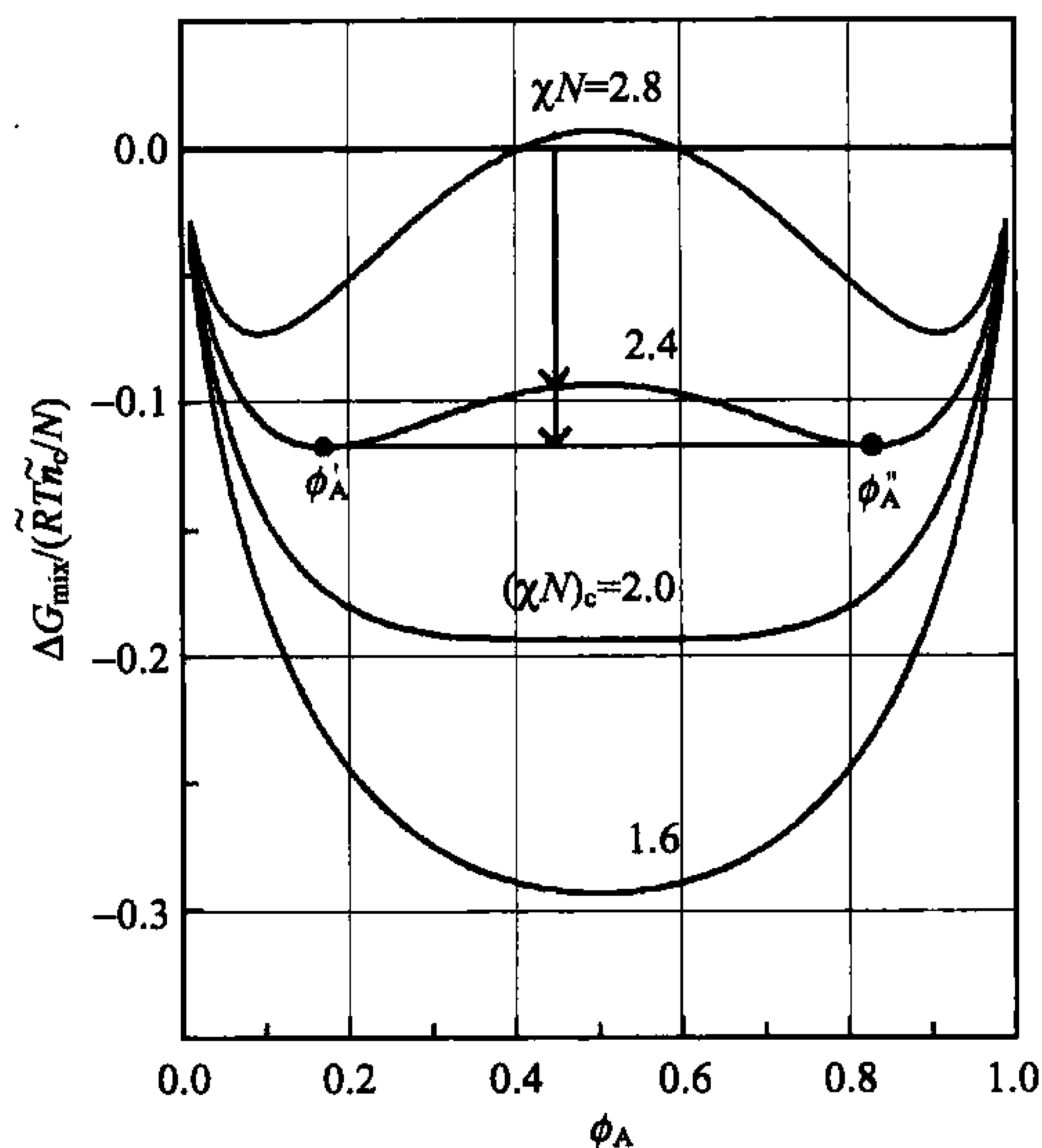


图 4.3　Flory-Huggins 公式描述的二元对称高分子混合物（$N_A = N_B = N$）混合的吉布斯自由能

对这些曲线的讨论，我们得到一些直接的结论。对于消失的 χ，所有 ϕ_A 有负的 ΔG_{max}值，其最小值在 $\phi_A = 0.5$。此时，我们有与 ΔS_t 有关的较小的熵驱动力所引起的完全相容。对负的 χN 值，ΔG_{mix}进一步减小，因此也完全相容。

对于正的 χN 值可观察到行为的变化。曲线改变形状，并且对参数 χN 在临界值之上，

$$(\chi N) > (\chi N)_c$$

一个最大值而非最小值出现在 $\phi_A = 0.5$。这一变化导致不同的情景：即使 ΔG_{max}是负的，也不总是形成均相混合物。要理解新的条件必须考虑例如 $\chi N = 2.4$ 的曲线和 $\phi_A = 0.45$ 的共混物。可画出两个箭头。第一个箭头指出，相对于两个分开的纯单组分相，A 和 B 的均匀混合导致吉布斯自由能的降低；然而，如第二个箭头所

示，如果再次形成由两个混合相组成分别为 ϕ_A' 和 ϕ_A''所构成的两相结构，吉布斯自由能可继续减小。所选择导致此特殊行为的曲线的特点是在 ϕ_A' 和 ϕ_A''出现两个最小值，其能使吉布斯自由能继续降低。在哪个 ϕ_A 值可达到这一降低呢？不是对所有值，因为有一个显而易见的限制：A 链的总体积分数必须在范围

$$\phi_A' \leqslant \phi_A \leqslant \phi_A''$$

在这个中央范围之外，$\phi_A<\phi_A'$和 $\phi_A>\phi_A''$，以最小吉布斯自由能分成两相是不可能的，只有一个均匀相形成。对于给定 ϕ_A，我们计算共存两个混合相的分数 ϕ_1 和 ϕ_2。由于我们有

$$\phi_A = \phi_1 \cdot \phi_A' + (1-\phi_1)\phi_A'' \tag{4.28}$$

我们发现

$$\phi_1 = \frac{\phi''_A - \phi_A}{\phi''_A - \phi'_A} \tag{4.29}$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = \frac{\phi_A - \phi'_A}{\phi''_A - \phi'_A} \tag{4.30}$$

因此作为结论，当曲线 $\Delta G_{mix}(\phi_A)$显示两个最小值和中间一个最大值时，混合性质依赖于 ϕ_A 的值，相容只在低和高 ϕ_A 值可以见到，在中央区域，有一个**相容性间隙(miscibility gap)**。显然，对于临界 χN 值，弯曲在 $\phi_A=0.5$ 处必须消失

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}(\phi_A = 0.5)}{\partial \phi_A^2} = 0 \tag{4.31}$$

ΔG_{mix}的一阶微分由

$$\frac{1}{(\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)\tilde{R}T} \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \phi_A} = \ln\phi_A + 1 - \ln(1-\phi_A) - 1 + \chi N(1-2\phi_A) \tag{4.32}$$

给出，二阶由

$$\frac{1}{(\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)\tilde{R}T} \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_A^2} = \frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{1-\phi_A} - 2\chi N \tag{4.33}$$

给出。临界值是

$$\chi N = 2 \tag{4.34}$$

因此我们期望全相容出现在

$$\chi < \chi_c = \frac{2}{N} \tag{4.35}$$

相容性间隙出现在

$$\chi > \chi_c \tag{4.36}$$

式(4.35)和式(4.36)描述一对高分子相容的摩尔质量效应。在极限 $N\to\infty$，我们有

$$\chi_c \rightarrow 0$$

这与我们前面的结果一致，即对于正的 χ 值，中等和高摩尔质量的高分子根本不相容。

对称高分子混合物的性质总结在图 4.4 所示的相图中。图中采用以体积分数 ϕ_A 和参数 χN 作为变量表达的代表性组成示意出分别代表均相和两相结构的两个区域，单相和两相区域的边界称为**双节线(binodal)**，其由相容性间隙中具有最小吉布斯自由能的平衡相组成 ϕ_A' 和 ϕ_A'' 所决定。对于给定的 χN 值，ϕ_A' 和 ϕ_A'' 服从

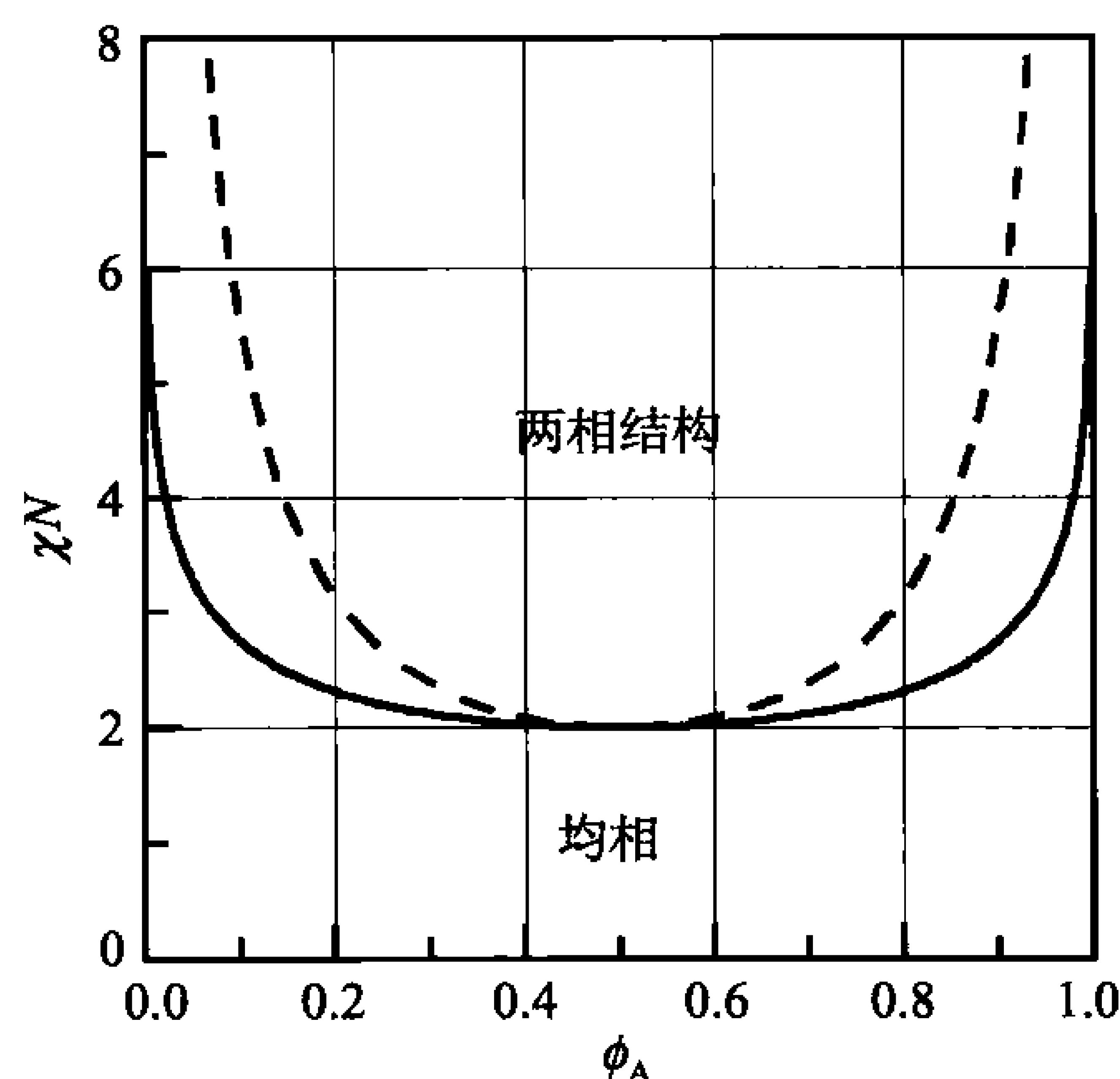


图 4.4　对称高分子混合物($N_A = N_B = N$)的相图。除了双节线(连续线)之外，也显示旋节线(虚线)

$$\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \phi_A} = 0 \tag{4.37}$$

使用式(4.32)，我们得到双节线的解析表达式

$$\chi N = \frac{1}{1-2\phi_A} \ln \frac{1-\phi_A}{\phi_A} \tag{4.38}$$

导出的相图具有普遍意义，因为其对所有对称高分子混合物均有效。它指出 $\chi N >$ 2 时的相容性间隙，使得我们在这一范围内如果已知两共存相组成即可确定 χN。

对于不同聚合度高分子的混合物，即 $N_A \neq N_B$，相图失去对称的形状。图 4.5 示出按照 Flory-Huggins 公式计算出来的 $N_A = 4N_B$ 混合物的 $\Delta G_{mix}(\phi_A)$。接下来的分析显示，在这一普遍场合，χ 的临界值由式(4.39)给出

$$\chi_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}}\right)^2 \tag{4.39}$$

相容性间隙开始的临界点座落在

$$\phi_{A,c} = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}} \tag{4.40}$$

沿双节线的点可由图中指出的共切线的构建来确定。对这个步骤的解释是简单的，这儿我们参考两个箭头画在 $\phi_A = 0.45$ 和由 $\chi N_A = 1.550$ 算出的曲线。首先，如果从分离的状态出发形成组成为 ϕ_A' 和 ϕ_A'' 任意两个混合相，我们来考虑 ΔG_{mix} 的变化。ΔG_{mix} 在连接 $\Delta G_{mix}(\phi_A')$ 和 $\Delta G_{mix}(\phi_A'')$ 的直线上 $\phi_A = 0.45$ 点处给出，可见之于我们首先写出的显而易见的线性关系

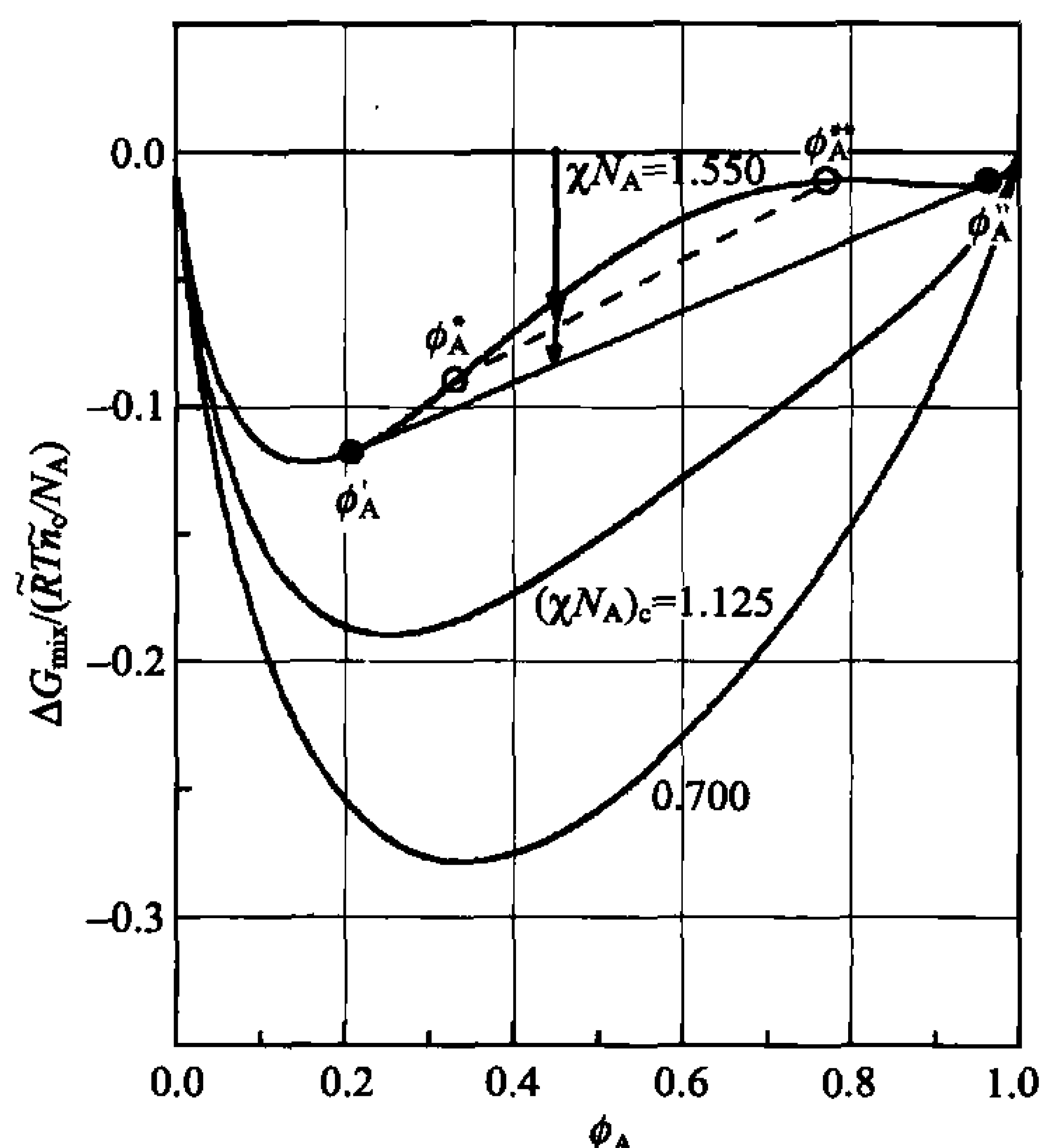


图 4.5　$N_A=4N_B$ 不对称高分子混合物混合吉布斯自由能。处于 ϕ_A' 和 ϕ_A'' 的接触共切线的点决定双节线上平衡相的组成，临界值为 $(\chi N_A)_c=9/8,\phi_c=2/3$

$$\Delta G_{mix}(\phi_A)=\phi_1\Delta G_{mix}(\phi_A^*)+\phi_2\Delta G_{mix}(\phi_A^{**}) \tag{4.41}$$

其中 ϕ_1 和 ϕ_2 表示两个混合相的体积分数。要记得 ϕ_1 和 ϕ_2 由式(4.29)和式(4.30)给出，我们得到表达式

$$\Delta G_{mix}(\phi_A)=\frac{\phi_A^{**}-\phi_A}{\phi_A^{**}-\phi_A^*}\Delta G_{mix}(\phi_A^*)+\frac{\phi_A-\phi_A^*}{\phi_A^{**}-\phi_A^*}\Delta G_{mix}(\phi_A^{**}) \tag{4.42}$$

其确实描述连接 $\Delta G_{mix}(\phi_A^*)$和 $\Delta G_{mix}(\phi_A^{**})$的一条直线。至此，$\phi_A'$ 和 ϕ_A''的选择是任意的，但我们知道在分离成两混合相时，体系寻求获得最大吉布斯自由能，共切线代表处于最低可能自由能水平的曲线上连接任何一对点的线，向这条线的转变因此给出最大可能的 ΔG_{mix}变化。这与共切线接触点给出的组成为 ϕ_A' 和 ϕ_A''两相的形成相联系。这些点建立双节线，其确定基于上面已描述的几何步骤。

相图：向上和向下开口的相容性间隙

在常压下高分子共混物的相图一般根据变量 ϕ_A 和 T 来展示。通过引入依赖温度的 Flory-Huggins 参数可得到根据 χ 和 ϕ_A 所讨论的普遍相图。函数 $\chi(T)$于是单独决定其表现，对于不同类型的温度依赖性 $\chi(T)$，可出现不同种类的相图，我们将在这一节讨论它们。

让我们首先考虑局部吉布斯自由能忽略熵贡献的吸热高分子混合物，即 $\chi=\chi_H>0$ 的体系，这里 χ 的温度依赖性由式(4.22)给出。

$$\chi\propto 1/T$$

相行为的后果是明显的。如果组分摩尔质量足够低，在高温下原则上存在完全相容。随着温度降低而增加的 χ 必然导致这一相容区域的终结，当 $\chi>\chi_c$ 可见相容性间隙的形成，对于对称混合物，我们得到 $\chi_c=2/N$（公式 4.36）。如果在温度 T_c 达到 χ_c，我们可写出

$$\chi=\frac{2}{N}\frac{T_c}{T} \tag{4.43}$$

所得相图和 χ 的温度依赖性示于图 4.6。式(4.38)给出双节线：

$$\frac{T}{T_c}=\frac{2(1-2\phi_A)}{\ln[(1-\phi_A)/\phi_A]} \tag{4.44}$$

其标出高温均相状态和低温两相区域的边界。冷却均匀混合物时，样品的相分离首先出现在**临界组成(critical composition)**$\phi_A=0.5$ 和温度 T_c。其他样品如双节线所描述的，相分离出现在低温。这里，我们观察到一个**向下开口的相容性间隙(lower miscibility gap)**，第二个名称在文献中已被使用：T_c 称为**上临界脱溶温度(upper critical dissolution temperature**，简称 UCDT。)，后者名称指从可观察到脱溶并出现两相的两相区开始所引发的结构变化。

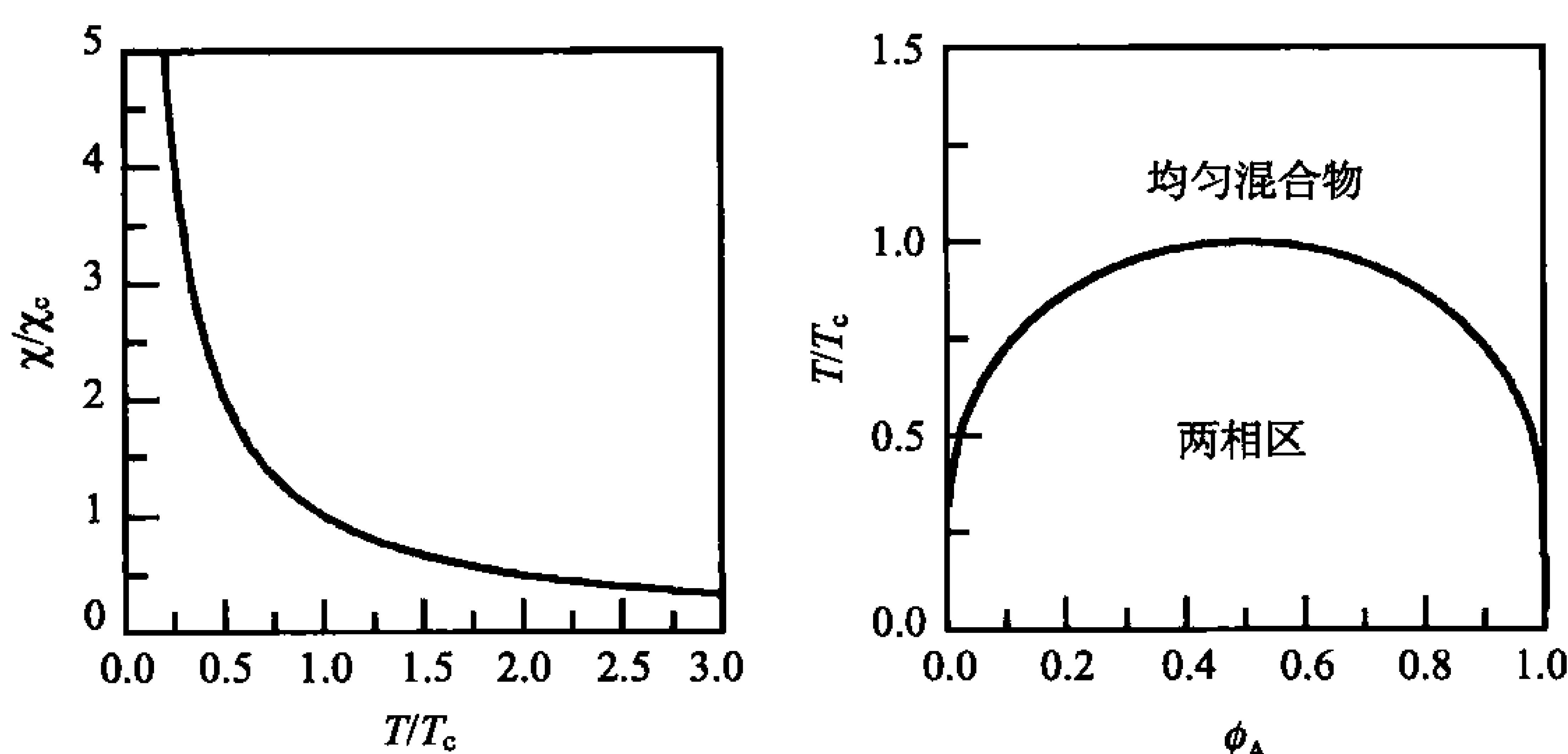


图 4.6　恒定混合热的吸热对称混合物，Flory-Huggins 参数的温度依赖性(左)和显示向下相容性间隙的相图(右)

实验显示吸热高分子共混物有时有一个**向上开口的相容性间隙(upper miscibility gap)**，即开口朝向高温。有人可能想知道为什么加热时在室温下均匀的混合物会分离成两相。我们应当想想可能的物理机理。然而，首先我们讨论其形式上的前提，图 4.7 右侧有对称高分子混合物相图，显示向上开口的相容性间隙。所示意的各种双节线与不同摩尔质量相联系。弯曲的双节线与中低摩尔质量相关联。对于高摩尔质量，相边界成为一条水平线，相分离出现在 $\chi\geqslant0$，独立于 ϕ_A。后者结果与高摩尔质量高分子体系相分离的普遍临界值相一致，因此，对于对称系统没什

么特别的，但一般会在 $N_A \neq N_B$ 时得到。

$\chi(T)$的温度依赖性导致图 4.7 在左手边所示的这些相图。它们的主要共同性质是 Flory-Huggins 参数从负值到正值的变化。在某个标为 T_0 的温度跨过零线。从低温开始，相分离在 $T=T_c$ 由于

$$N\chi(T_c) = 2$$

而出现。在高聚合度极限，我们有 $\chi(T_c) \to 0$，因此 $T_c \to T_0$。我们看到出现向上开口的相容性间隙，或者称为**下临界共溶温度(lower critical solution temperature**，简称 LCST)的前提是在低温有负的 χ 值，接着增加到大于零。

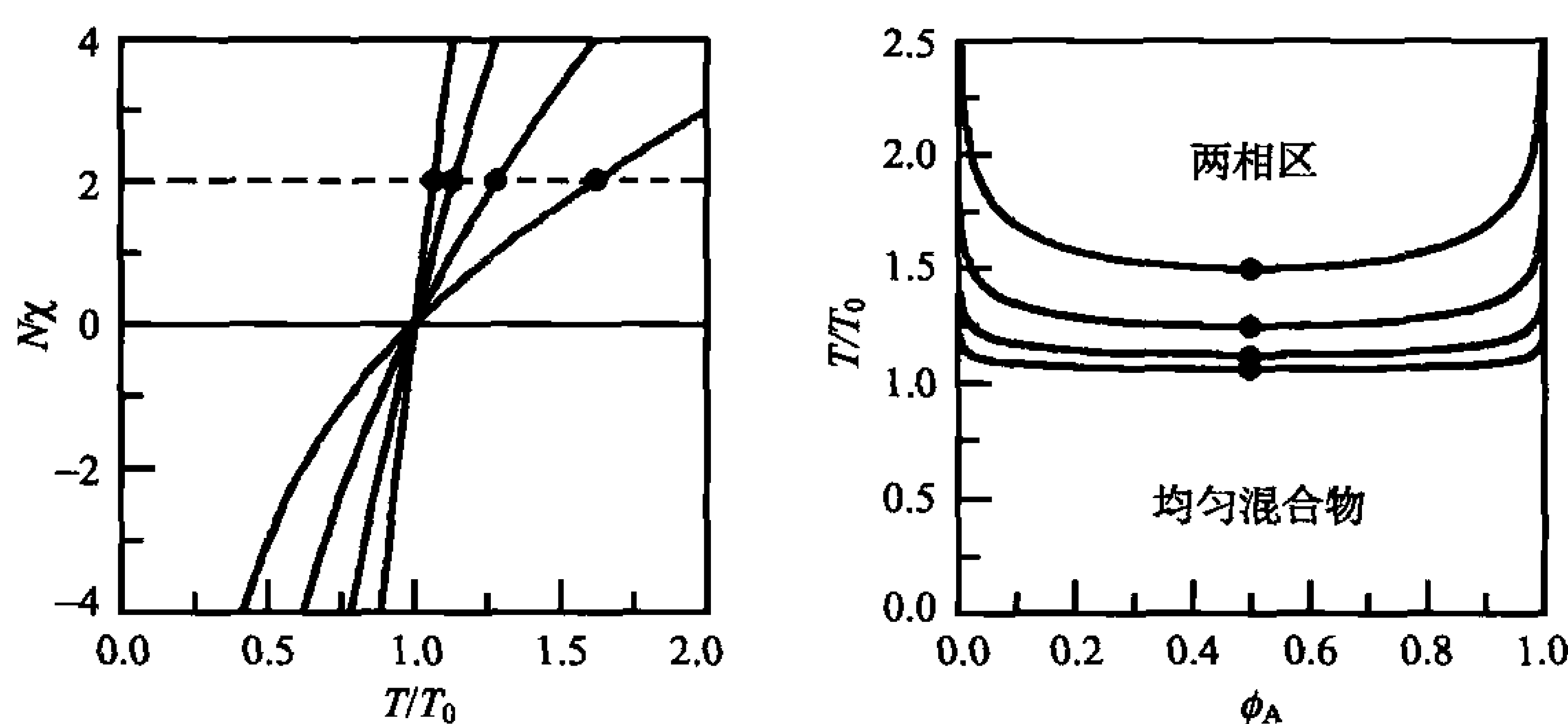


图 4.7 具有向上相容性间隙的吸热对称高分子混合物的相图，双节线对应左边所示摩尔质量成 2、4、8 倍增加的不同函数 $N\chi(T)$，临界点由 $N\chi(T_c/T_0)=2$ 确定。如图中填充点所指示

作为对这种行为的可能解释据信有两种不同的机理。首先。可存在两种作用力的竞争，一边是结合在两种高分子上的特殊基团之间的吸引力，另一边是剩下的其他单元之间的排斥力。这些条件可能出现在包含可形成稳定键对的特殊共聚单体的共聚物体系中。随着温度升高，近邻键对的分数降低，排斥力最终占主导地位。对于这样的体系，χ 确实在低温区为负而在高温区为正。

第二个可信的机理已经被提及。有时可观察到两种高分子的均匀混合导致体积的收缩，单体局部运动可获得的自由体积的减少可能导致可获得的构象数的减少，于是熵降低。此效应常常随温度而增加，最终完全抵消起初占主导地位的吸引作用。

对于低摩尔质量高分子混合物，也可能同时出现向下和向上开口的相容性间隙。此时 χ 穿过临界值 χ_c 两次，随温度增加第一次在低温区向下穿过，然后经过一个最小值后，第二次在高温区向上穿过。这样的温度依赖性反映了减小的吸热贡献和增大的熵部分同时存在。

正如我们可以看到的，Flory-Huggins 处理可以解释已存相图的各种普遍形状。然而，这并不意味着以定量方式可复制实验已经测量到的相图。要严格服从 Flory-Huggins 理论，实测双节线的表达必须只由一个依赖温度的函数 $\chi(T)$ 来完成。实际上，这种例子很少见。然而，如果允许 χ 有 ϕ_A 依赖性，数据在形式上可被描述。只要保持变化较小，就可以认为浓度的偏离是扰动的结果，这时在 Flory-Huggins 处理基础上仍然是安全的。但是，对一些体系，ϕ_A 的偏离很大，这样基础就失去了，χ 的意义变得相当不清楚。即使有时使用 Flory-Huggins 方程，也只是意味着执行插入和外推使不同组的数据相关。偏离的出现并不是不可预期的。Flory-Huggins 理论所基于的平均场处理只是对发生偏离的量的一种近似。

让我们来看两个例子。

图 4.8 显示不同聚苯乙烯和聚丁二烯混合物的相图。所有高分子均有低到中等的摩尔质量（M=2000～4000g · mol^{-1}）。曲线上的温度点是测量的**浊点(cloud points)**，由于样品在均相是透明的，当相分离开始时就变得混浊，浊度可用来确定双节线。对于一个精确的探测，可使用散射或透射光强度的测量。这里我们处理一个显示向下开口相容性间隙的吸热体系。注意每条曲线的最高点 T_c 随摩尔质量的增加而降低，与理论预测一致。如果假定 χ 有较弱的 ϕ_A 依赖性，就可基于 Flory-Huggins 理论得到具有满意数据拟合的曲线。

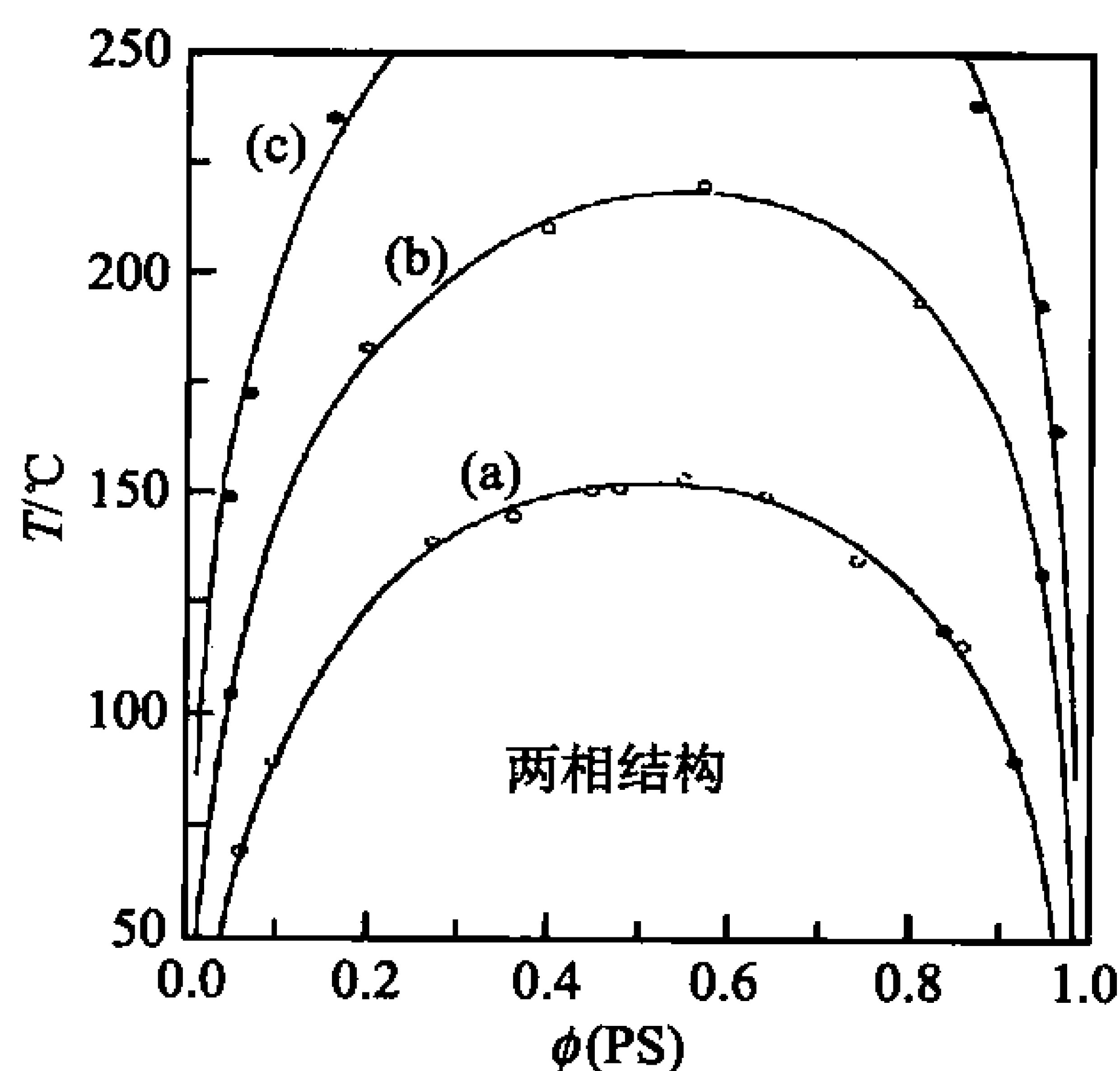


图 4.8　不同 PS/PB 混合物的相图，显示向下开口的相容性间隙

(a) M(PS)=2250g · mol^{-1}，M(PB)=2350g · mol^{-1}；(b)M(PS)=3500g · mol^{-1}，M(PB)=2350g · mol^{-1}；(c)M(PS)=5200 g · mol^{-1}，M(PB)=2350g · mol^{-1}。数据来自 Roe 和 Zin[19]

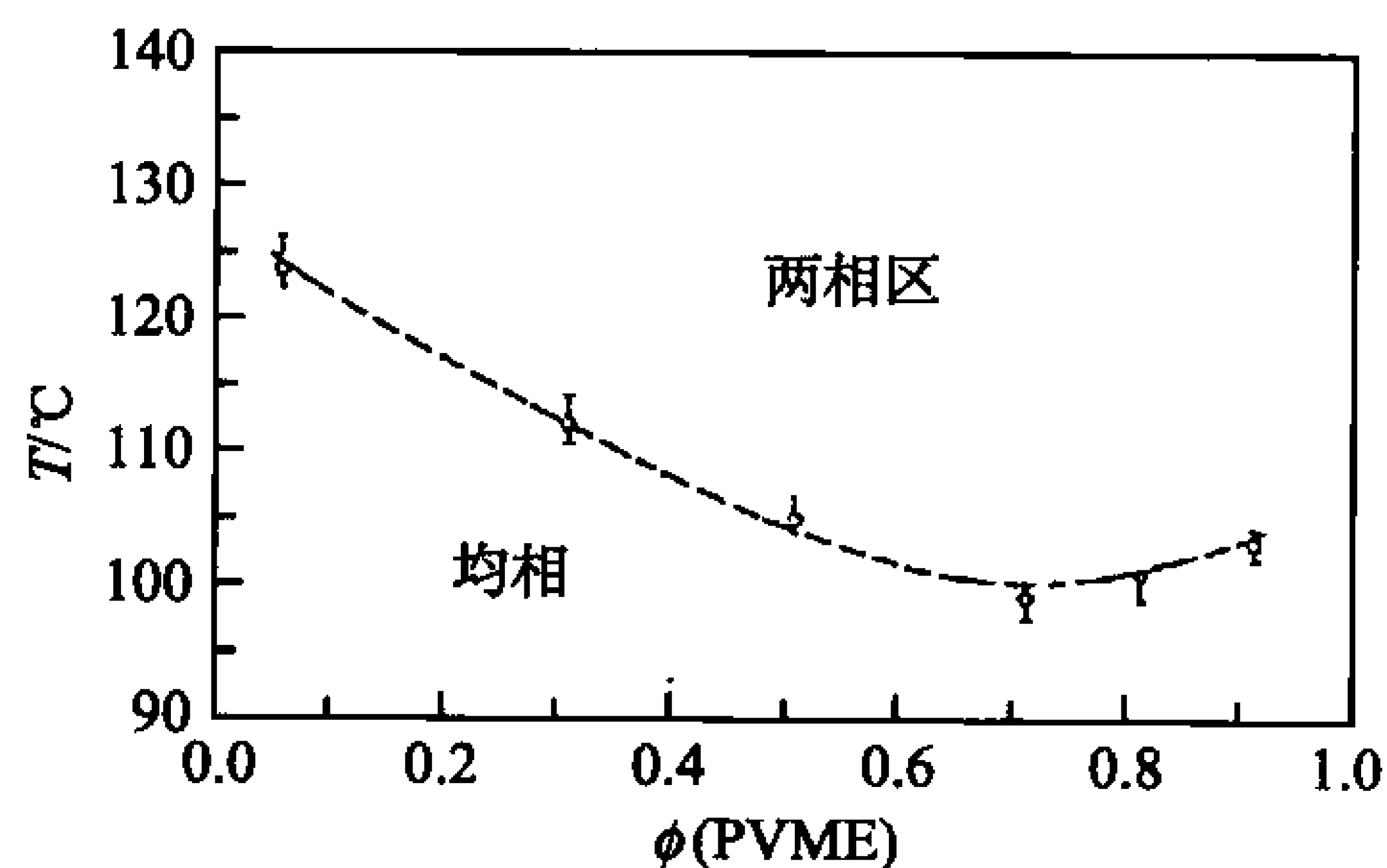


图 4.9　聚苯乙烯(M=2×10^{5}g · mol^{-1})和聚甲基乙烯基醚(PVME，M=4.7×10^{4}g · mol^{-1})混合物的相图，显示向上开口的相容性间隙。数据来自 Hashimoto 等[20]

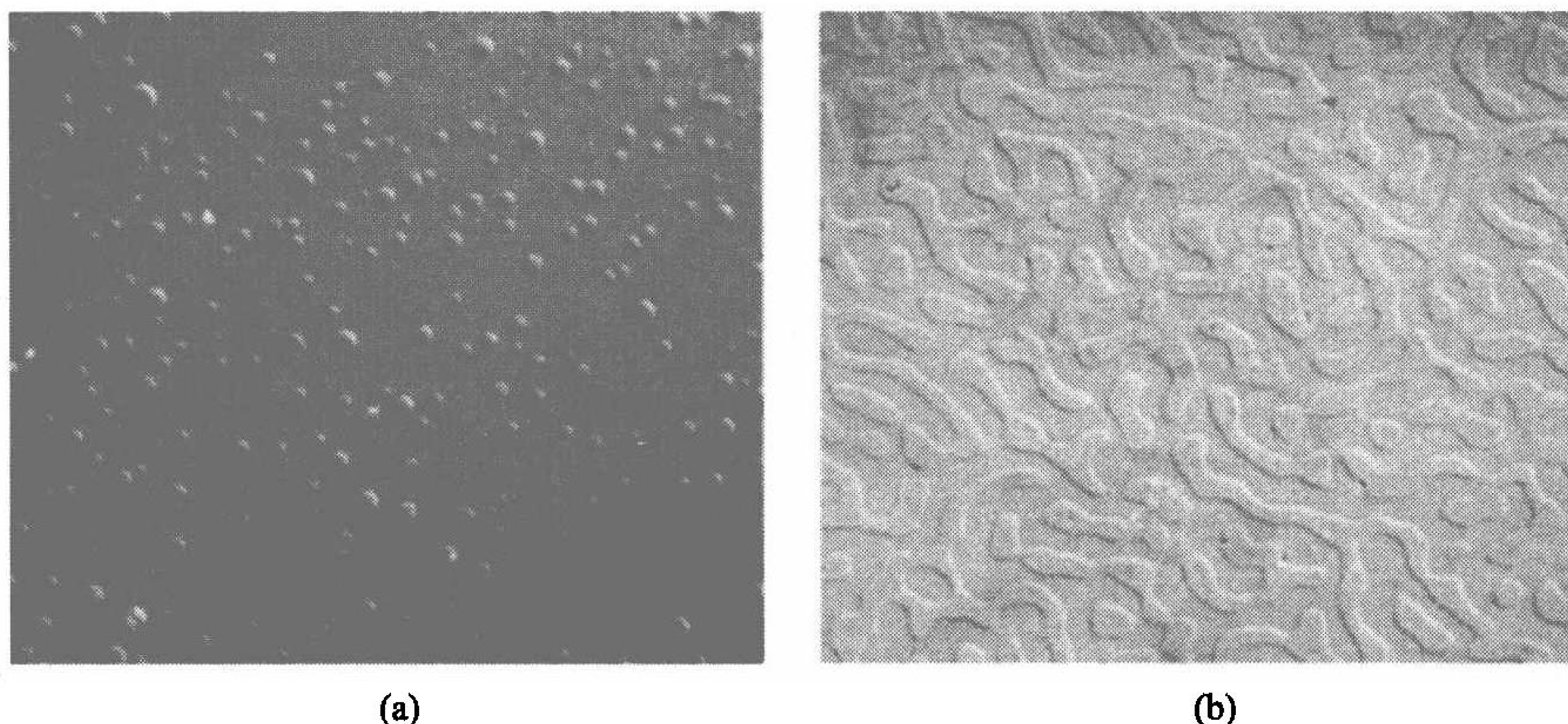
图 4.9 作为第二个例子显示由 PS/PVME 混合物得到的相图。这里可观察到在低于 100℃的温度范围得到均匀混合物，存在一个向上开口的相容性间隙。图中所示的相图由摩尔质量分别为 $M(\mathrm{PS})=2\times10^5\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ 和 $M(\mathrm{PVME})=4.7\times10^4\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ 的高分子所得到。在这个摩尔质量范围内，平动熵的贡献确实非常小，混合性质多由 χ 所控制，双节线的弯曲表现不同于图 4.7 模型计算所得到的近乎水平线的结果，指出 χ 具有明显的组分依赖性，这给出一个 Flory-Huggins 处理不能提供合理描述的例子。在这种混合物中的相互作用有复杂的本质，显然随样品组成而变，因此只用一个常数来代表它们是不可能的。

4.2 相分离机制

如我们已经见到的，二元高分子混合物可随温度而改变其结构，形成或者是一个均匀相，或者是在相容性间隙中的两相结构。我们现在必须讨论在变化中起作用的过程，即相分离的机制。

当样品从均相区移到相容性间隙中，相分离被引发。通常，这由温度变化来完成。向上或向下依赖于所研究的体系。由于高分子的高黏度使相分离的速率变慢，随温度跃迁后两相结构的演化常常能够连续地被追踪并实时解析。如果有必要仔细研究，也可在任何阶段把样品猝冷到玻璃化温度以下来终止这一过程。适合观察的方法是光学显微镜或散射实验。

图 4.10 作为一个例子展示采用相干技术的两张光学显微镜图像，显示具有同样聚合度($N=200$)的聚苯乙烯和溴代聚苯乙烯($\mathrm{PBr_xS}$)混合物观察到的两相结



(a) (b)

图 4.10 PS/$\mathrm{PBr_xS}$ 混合物相分离时出现的结构图案

(a)图案指出通过成核和生长实现的相分离[$\phi(\mathrm{PS})=0.8$]；(b)图案建议通过旋节线分解实现的相分离[$\phi(\mathrm{PS})=0.5$][21]

构。两组分在 220℃以上显示完全相容，在这温度之下为相容性间隙，这里温度从 230℃跃迁到 200℃诱导相分离，产生不同组分 ϕ(PS)＝0.8 和 ϕ(PS)＝0.5 的两个混合物。我们观察到两种结构图案不仅在长度尺度上发生变化，在普遍特征上也不同：图 4.10(a)显示基质中的球状沉积，而图 4.10(b)显示相互穿插连续延伸的区域。这不同的表现证明在相分离时不同的机理在起作用。球状沉积结构指示**成核和生长(nucleation and growth)**，而两个结构上对等的相互穿插相图案反映**旋节线分解(spinodal decomposition)**。实际上，这个例子相当典型，对各种高分子混合物的研究结果具有代表性。在相分离早期的结构演变通常由这两种机制的任一种所控制。

当我们考虑曲线 $\Delta G_{\mathrm{mix}}(\phi_{\mathrm{A}})$的形状就可揭示两种不同相分离模式出现的原因。由于 ϕ_{A} 为唯一的独立变量，接下来我们将忽略下标 A，即用较短的符号 ϕ 代替 ϕ_{A}。图 4.11 上部示意函数 $\Delta G_{\mathrm{mix}}(\phi)$用来计算三个不同的 χ 值分属于单相区(χ_{i})、两相区(χ_{f})和临界点(χ_{c})。图的下部给出相图，指出 χ_{i}、χ_{f}和 χ_{c} 的位置，箭头“1”和“2”指出两步跃迁把高分子混合物从均匀相转变到两相区。

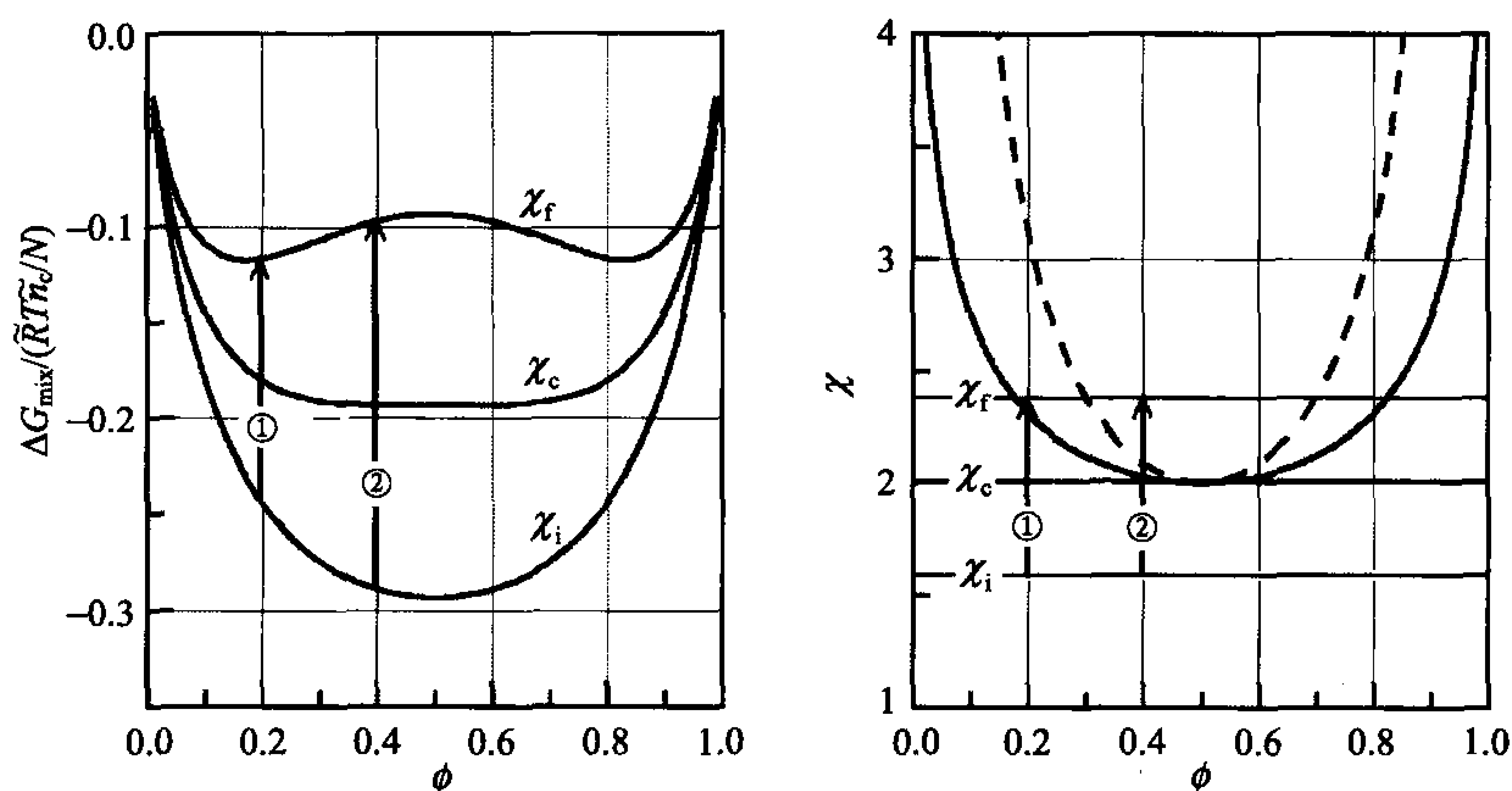


图 4.11　温度跃迁把一个对称二元高分子混合物从均相态转移到两相区，相分离或者以成核和生长出现(“1”)或者以旋节线分解出现(“2”)

在跃迁之后一瞬间，结构虽然不再稳定，但仍然是均匀的。两种场合所不同的是不稳定的特征。由于自发的局部浓度涨落可在跃迁后直接被热激发，当我们考虑其后果时不同之处就会显现。图 4.12 示意出现这样一种涨落。假定在一个小体积 d^3r 中的一半 A 链的浓度增加，而另一半相应地减小，涨落导致吉布斯自由能的变化，描

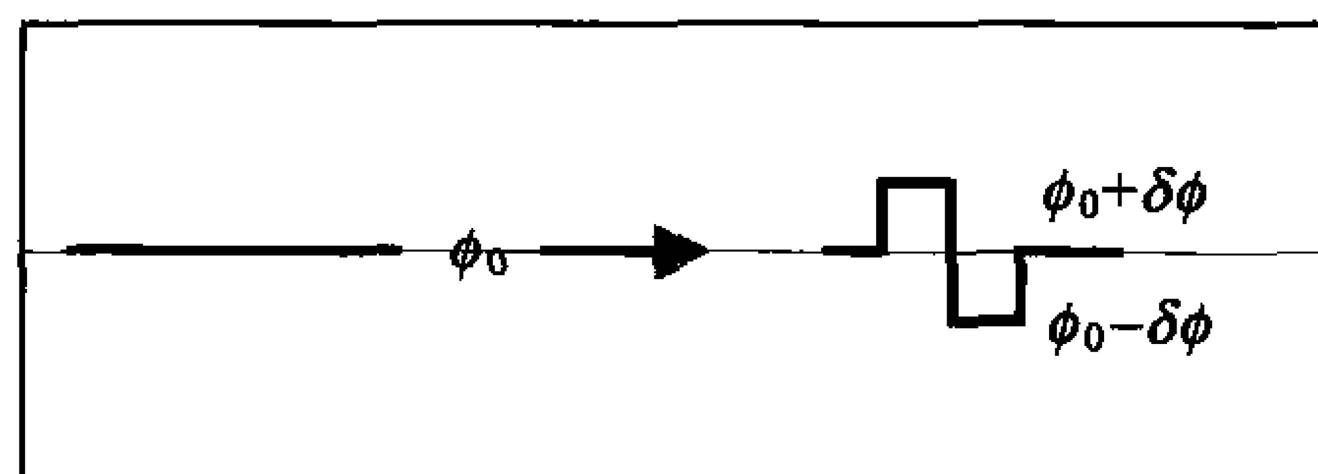


图 4.12　局部浓度涨落

述成

$$\delta G = \frac{1}{2}(g(\phi_0 + \partial\phi) + g(\phi_0 - \partial\phi))\mathrm{d}^3 r - g(\phi_0)\mathrm{d}^3 r \tag{4.45}$$

这里,我们引入自由能密度,即单位体积的吉布斯自由能,标为 $g(\phi)$。$g(\phi)$对 ϕ 级数展开到第二阶产生 δG 的表达式

$$\delta G = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g}{\partial^2 \phi}(\phi_0)\partial^2\phi\mathrm{d}^3 r \tag{4.46}$$

我们在 Flory-Huggins 公式的帮助下计算$\partial^2 g/\partial^2\phi$,即写出

$$\frac{\partial^2 g}{\partial^2\phi} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 \Delta G_{\mathrm{mix}}}{\partial^2\phi} \tag{4.47}$$

其中公式(4.11)给出 ΔG_{mix}。这样,联系局部涨落的变化的 δG 就是

$$\delta G = \frac{1}{2}\frac{1}{V}\frac{\partial^2 \Delta G_{\mathrm{mix}}}{\partial^2\phi}(\phi_0)\partial^2\phi\mathrm{d}^3 r \tag{4.48}$$

这是最有趣的结果。它告诉我们,依赖于曲线$\partial^2\Delta G_{\mathrm{mix}}/\partial^2\phi$ 的正负符号,涨落可能导致吉布斯自由能增加或者减小。在一个稳定态,总是必须有自由能的增加以保证自发的局部单体 A 的联合再次解散。这种情景可见于跃迁"1",只要自发浓度涨落保持足够小,结构就仍然是稳定的。跃迁"2"代表一个定性不同的场合。由于这里曲率是负的,吉布斯自由能立刻降低,即使出现一个无限小的涨落,也不会出现回复的力,相反,有一个涨落幅度继续增长的倾向。因此,随温度跃迁"2",一种完全不稳定的初始结构被制备出来。

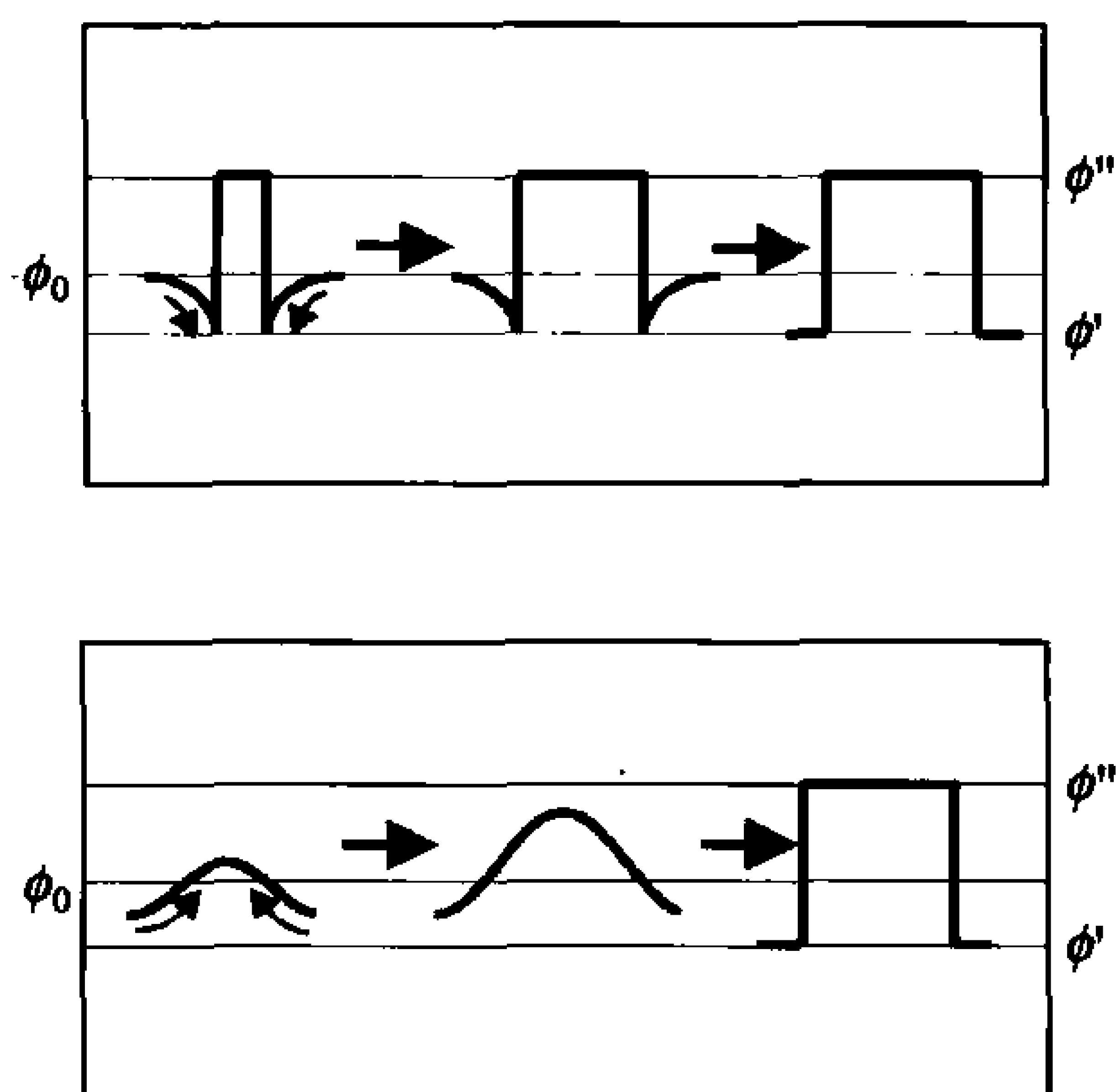


图 4.13 相分离机理:成核和生长(顶部图)及旋节线分解(底部图),弯曲小箭头指出 A 链扩散运动的方向

正是后者的情形导致旋节线分解,过程示意在图 4.13 的底部。示意图指出旋节线分解意味着浓度涨落幅度的连续增长,从无限小值开始直到组分 ϕ' 和 ϕ'' 两平衡相的最终态。大量的探索研究很大程度上已弄清了掌握这一过程的原理。下一节我们将详细讨论其性质,在这里,我们暂且对此图给予一个简短的评论。图中箭头指出 A 链流动的方向。成核和生长可见的正常情景是流动朝向 A 链浓度降低的方向。旋节线分解则是流动方向反过来,A 链流向高浓度,形式上对应于一个负的扩散系数。

图的上半部分显示紧接着温度跃迁"1"开始的过程,由于小涨落还会衰减,获得吉布斯自由能的唯一途径是大幅涨落,其直接导致组分 ϕ''新平衡相核的形成。形成后其尺寸会增加。由于如图中所指出的在粒子表面

存在一个减小 ϕ 的区域吸引 A 链流，增长通过链的正常扩散来完成。

成核生长过程对高分子而言并不特殊，在许多材料中都可观察到，我们仅仅简要介绍。导致与旋节线分解场合不同的特殊点是存在活化能位垒。出现的原因很容易被认识到。图 4.14 显示随着具有新平衡相的球状沉积物形成而来的吉布斯自由能的变化 ΔG。

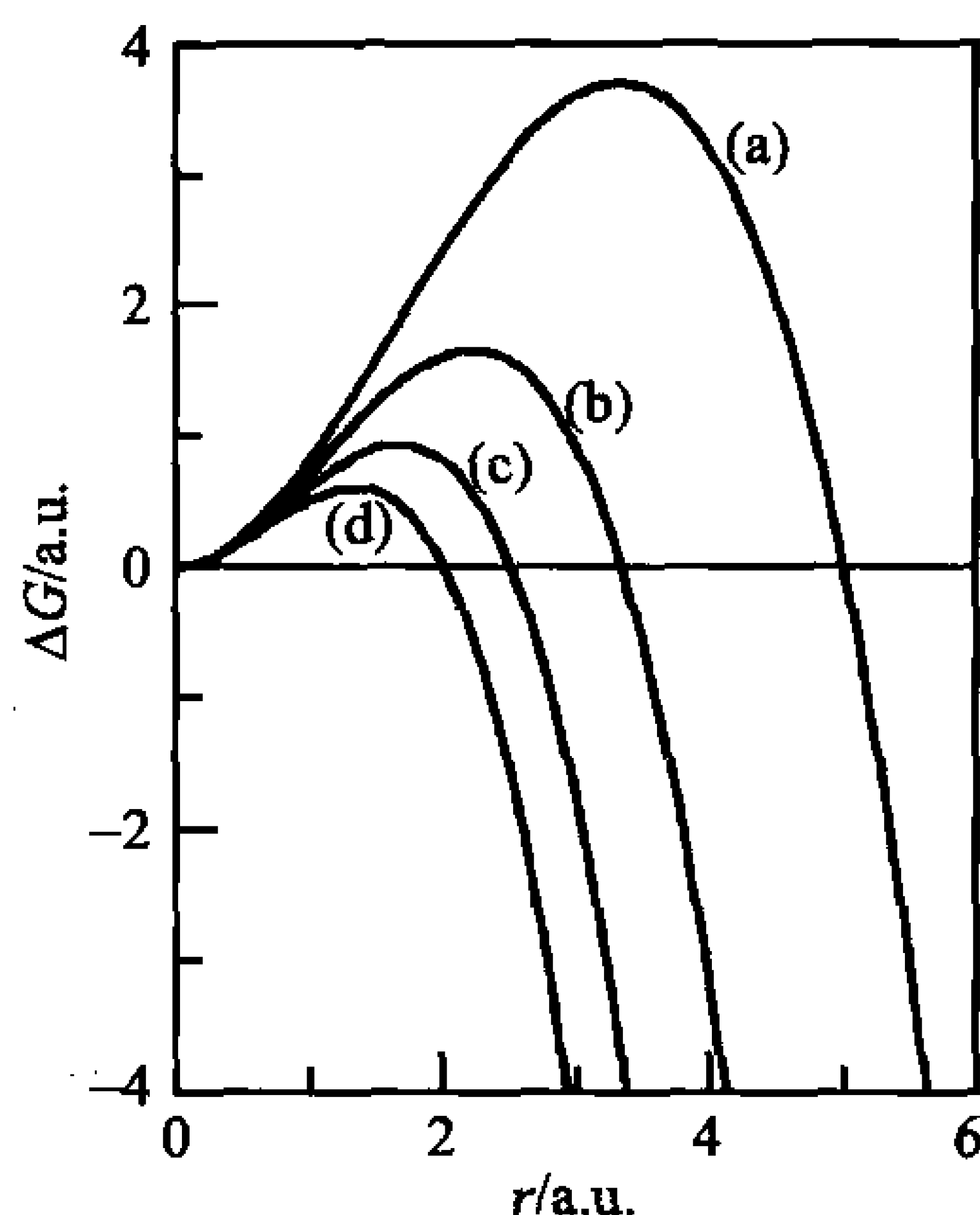


图 4.14　形成球状核所遇到的活化位垒

曲线(a)～(d)依次对应 $\Delta g/\sigma_{\mathrm{if}}$值为 2∶3∶4∶5

ΔG 依赖于沉积物的半径 r，如公式

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta g + 4\pi r^2\sigma_{\mathrm{if}} \tag{4.49}$$

所描述的，其中

$$\Delta g = g(\phi_0) - g(\phi'') \tag{4.50}$$

式(4.49)来自于 ΔG 立足于两个贡献的观点。一个贡献与沉积物本体吉布斯自由能的获得相关，另一个是粒子和介质的界面效应。此界面与剩余自由能相联系，符号 σ_{if}代表单位面积的剩余自由能。

由于界面的建立引起自由能的增加，位垒 ΔG_{b} 发展起来，其在生长阶段之前必须首先被克服。越过这一位垒的通道构成成核步骤，其作为一个活化过程的代表，以 Arrhenius 方程所描述的速率出现，

$$v_{\mathrm{nuc}} \propto \exp - \frac{\Delta G_{\mathrm{b}}}{kT} \tag{4.51}$$

其中，ΔG_{b} 是位垒高度，

$$\Delta G_{\mathrm{b}} = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma_{\mathrm{if}}^3}{(\Delta g)^2} \tag{4.52}$$

在寻找最大值时，式(4.52)从式(4.49)而来。随着离 $\Delta g=0$ 的双节线的距离越来越小，ΔG_{b} 增加，此变化示于图 4.14 由不同 $\Delta g/\sigma_{\mathrm{if}}$比值计算而来的曲线。我们从此行为了解到，为了得到合理的速率，成核需要一定的过冷度(或过热度，如果相容性间隙开口朝上)。

如果相分离发生在接近双节线的温度，成核生长就会出现，体系对于较小的浓度涨落而言仍保持稳定。进一步离开双节线，有限的**亚稳性**(**metastability**)就会失去，旋节线分解开始出现，从一种到另一种生长区域的转变出现在**旋节线**(**spinodal**)范围，后者定义为相图上使失稳后重置稳定态的驱动力消失处那些点的汇集地。按照前面的讨论，这出现在

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\mathrm{mix}}}{\partial \phi^2} = 0 \tag{4.53}$$

式(4.53)对每个ϕ确定某一值χ，对所导致的旋节线曲线我们选择标记为$\chi_{sp}(\phi)$。对于两组分聚合度均为N的对称混合物，我们用式(4.33)来确定，旋节线服从

$$\chi_{sp}=\frac{1}{2N\phi_A(1-\phi_A)} \tag{4.54}$$

这条线包含在图4.4和图4.11中。对于$N_A\neq N_B$，我们从式(4.11)出发得到

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi^2}\propto\frac{1}{N_A\phi}+\frac{1}{N_B(1-\phi)}+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\chi\phi(1-\phi) \tag{4.55}$$

此时，旋节线由以下函数给出

$$2\chi_{sp}=\frac{1}{N_A\phi}+\frac{1}{N_B(1-\phi)} \tag{4.56}$$

如前面所提及的，高分子混合物的现实与Flory-Huggins理论模型的不同之处常常在于需要ϕ依赖性的χ。这样我们必须写出旋节线公式

$$\frac{1}{N_A\phi}+\frac{1}{N_B(1-\phi)}=-\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}[\chi(\phi)\phi(1-\phi)]=2\Lambda \tag{4.57}$$

这里我们介绍另一个函数Λ，其与χ通过式(4.58)相联系

$$\Lambda=\chi-(1-2\phi)\frac{\partial\chi}{\partial\phi}-\frac{1}{2}\phi(1-\phi)\frac{\partial^2\chi}{\partial\phi^2} \tag{4.58}$$

我们看到情形变得更复杂。在下一节我们将了解到Λ而非χ服从实验确定的旋节线。

初看起来，似乎旋节线标志着两种生长区域的尖锐转变，但这并不真实。在接近旋节线时，成核的活化能位垒持续降低，可能在跨跃旋节线之前就已经失去了效果。结果，从成核生长区域到旋节线分解区域的转变实际上是弥散的，不可能用来精确确定旋节线。然而，存在另一个旋节线显著且很好定义的效应：离旋节线的距离控制着均匀相中的浓度涨落，下一节具体处理这一有趣的关系。

4.3 临界涨落和旋节线分解

由临界温度T_c及其相关联的临界组成ϕ_c给出的高分子混合物的临界点是二级相变(**second order phase transition**)的汇集地。二级相变有独立于特定体系的普遍性质。后者可以是居里温度附近顺磁或顺电固体、临界点附近的气体或者在我们这里的一个混合物。作为一个普遍定律，趋近临界点总是伴随着与相变相联系的**有序度参数**(**order parameter**)局部涨落的剧烈增强。对于混合物，有序参数由组成给出，例如A链的体积分数。至此，我们只关注样品中A链和B链的总浓度。在微观尺度上，由于随机热力的作用，浓度不是均一的，而是显示围绕平均值

的涨落。按照临界相变的普遍方式，可期望在趋近 T_c 时这些涨落的快速增长。

最方便的验证技术是散射实验，因为其直接探测涨落。图 4.15 作为一个例子，显示氘代聚苯乙烯和聚甲基乙烯基醚混合物的中子散射实验得到的结果。如前所述，这一体系显示向上开口的相容性间隙(图 4.9)。对临界组成混合物的单相区在一系列温度下进行了测量。图像示意出散射强度的倒数对 q^2 作图。我们注意到趋近临界点确实导致强度总的增加，最强增长出现在前向散射 $q\to 0$。前向散射的温度依赖性显示在右手边，以 $S^{-1}(q\to 0)$ 对 $1/T$ 作图。数据指出一个发散点，其位置决定了临界温度，这里我们发现 $T_c=131.8$℃。

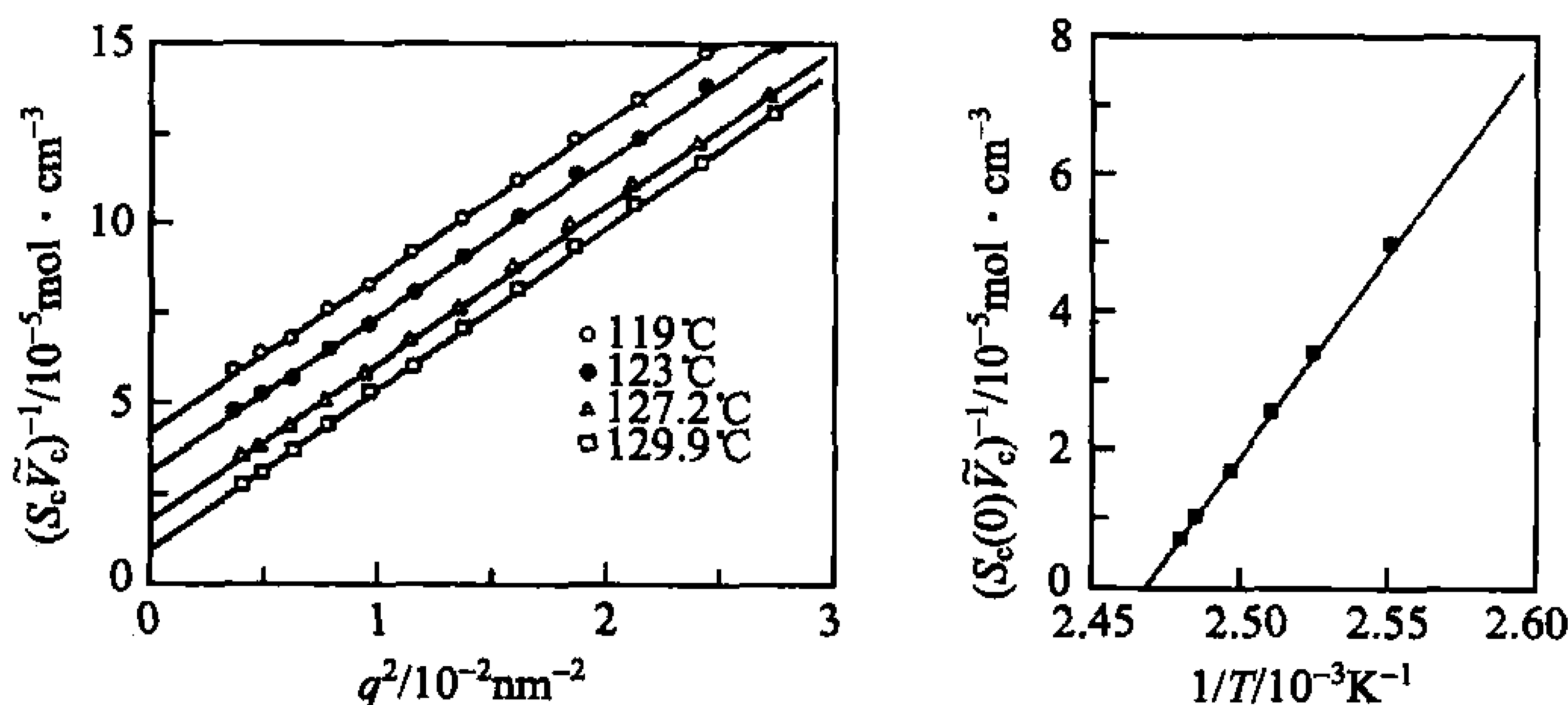


图 4.15　氘代聚苯乙烯($M=3.8\times10^5$ g · mol^{-1})和聚甲基乙烯基醚($M=6.4\times10^4$ g · mol^{-1})的(0.13∶0.87)混合物中子散射实验的结果。S_c 标志散射函数式(4.79)，以摩尔体积 $\tilde{V}_c$ 作为结构单元，趋近临界点时散射增加(左)，$S(q\to 0)$延伸到发散点产生临界温度(右)。数据来自 Schwahn 等[22]

从临界点穿过相边界时就引发旋节线分解，其可由时间依赖的散射实验来跟踪。图 4.16 显示当从临界点以下 2℃的起始温度快速变化到其上 2.3℃($T_{fi}=134.1$℃)时散射函数在第一阶段的演化。从零时刻联系均相温度 T_{in}的平衡结构因子开始，强度出现一个峰并增长。

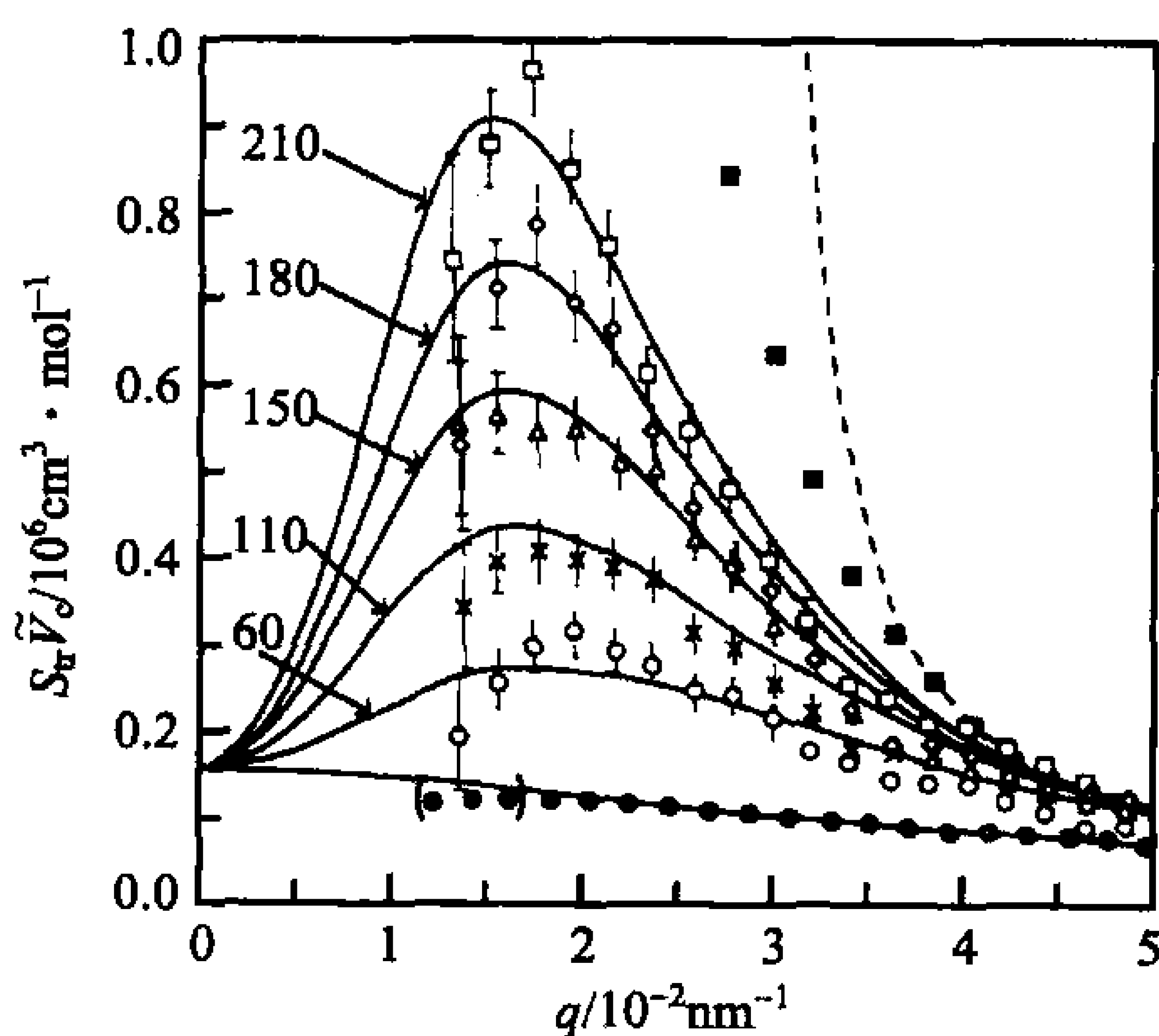


图 4.16　同图 4.15 一样的体系，温度从 $T_{in}=150$℃(单相区)跃迁到 $T_{fi}=134.1$℃(两相区)后测量到的瞬间散射函数 $S_{tr}(q,t)$，时间演化以秒为单位[22]

图 4.17 显示，作为第二个例子，对 PS/PVME 混合物进一步进行时间依赖的光散射实验(或许是由于普通和氘代聚苯乙烯行为的不同，这个样品有下临界温度)。实验跨越较大的时间范围，使用可见光源时可探测较小 q 区的散射，并再次观察到一个峰的发展，其开始也待在一个固

定的位置。这里我们可看到在后期其移向低散射角。

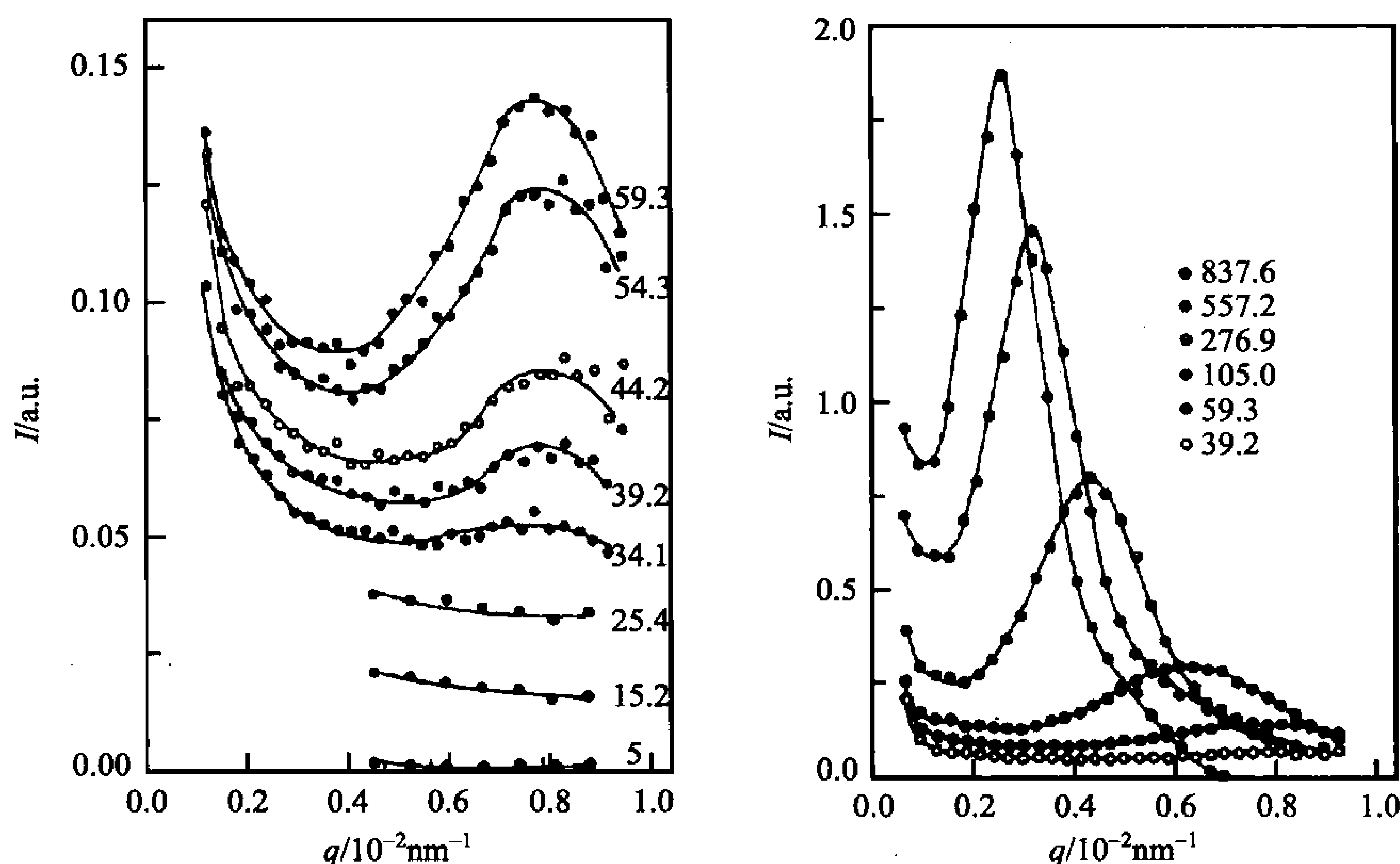


图 4.17　聚苯乙烯(M=1.5×10^5 g·mol^{-1})和聚甲基乙烯基醚(M=4.6×10^4 g·mol^{-1}) 0.3∶0.7 的混合物从均相态区的温度快速转移到位于两相区温度 T_{fi}=101℃后进行时间依赖光散射实验，数字给出跃迁后经过的时间(s)。数据来自 Hashimoto 等[23]

这种峰强度开始在一个固定位置然后移向低散射角的增长行为，实际上可看作是旋节线分解的一种指示。我们可以说，峰反映了局部共混物组成以特定波长为主的波浪状调制的出现。而且，强度增加指示一个连续的幅度增长，这确实正好是图 4.13 底部示意的过程。

所有这些发现，即临界点附近均相内浓度涨落的快速增长以及有很强的特定波长倾向的旋节线分解动力学，可以用一个共同的理论来处理。该理论最初由 Cahn、Hilliard 和 Cook 发展用来处理金属合金和无机玻璃的相分离现象，随后由 de Gennes 和 Binder 调整到高分子体系。以高分子为代表的体系以一种特别清晰的形式展示这些现象，因而允许对理论进行检验。在随后的三小节中分别讨论均相观察到的临界散射、旋节线分解的初期阶段以及后期动力学，并显示一些主要的结果。

4.3.1　临界散射

在这里，我们讨论被测量的散射函数所反映出来的均相中的浓度涨落及其方式。

怎样来处理涨落呢？初看起来 Flory-Huggins 处理不会给出任何帮助。由于

计算了所有的微观状态，Flory-Huggins 的吉布斯自由能表达式也包括混合物中所有浓度涨落的总效应。然而，总效应不是我们关心的重点。我们希望掌握函数 $\phi(r)$表达 A 组分特定分布所给出的单个涨落态并确定其统计权重，为此我们需要只与单个涨落态相关联的限定的吉布斯自由能的知识。

我们使用最初由 Kadanoff 在分析顺磁临界行为时所采用的技巧来解决我们的问题。想象样品体积被分成大量的立方"块"，每个块体积 V_B 尽管很小，仍允许使用热力学定律。为此目的，块尺寸在 10～100nm^3 比较合适。对于这样的颗粒体系，给出所有块 i 的浓度 ϕ_i 可实现特定涨落态的描述。这样表征的涨落态其限定的自由能就可以分三步写下来。由于我们可对每块分别应用 Flory-Huggins 方程，我们先写出总和：

$$G(\{\phi_i\}) = \sum_i V_B g(\phi_i) \tag{4.59}$$

这里，g 代表混合物的自由能密度

$$g(\phi) = \phi g_A + (1-\phi) g_B + \tilde{R}T\left[\frac{\phi}{\tilde{V}_A}\ln\phi + \frac{(1-\phi)}{\tilde{V}_B}\ln(1-\phi) + \frac{\chi}{\tilde{V}_c}\phi(1-\phi)\right] \tag{4.60}$$

g_A 和 g_B 表示单组分相的自由能密度。相邻块在近邻接触时通过界面相互作用，我们必须了解相关的界面能量。我们知道其在浓度相等时为零，浓度不同时则增加，并独立于浓度变化的方向。对这种性质最简单的表达是平方项

$$\beta(\phi_i - \phi_j)^2$$

其中，ϕ_i、ϕ_j 是相邻块的浓度，还包括决定相互作用强度的参数 β，我们把这一项加入到第一项和，并写出

$$G(\{\phi_i\}) = \sum_i v_B g(\phi_i) + \sum_{ij}\beta(\phi_i - \phi_j)^2 \tag{4.61}$$

最后，用积分代替加和，我们得到

$$G[\phi(r)] = \int\{g[\phi(r)] + \beta'(\nabla\phi)^2\}\mathrm{d}^3 r \tag{4.62}$$

其中，$\beta' = \beta V_B^{-1/3}$，这一结果我们解决了我们的问题。式(4.62)以一种经验近似的方式描述了给定涨落态 $\phi(r)$的自由能。其在文献中已知是 **Ginzburg-Landau 泛函** **(Ginzburg-Landau functional)**，广泛用于处理各种涨落。

如果使用线性近似公式可以进一步简化。显然，均一浓度的状态

$$\phi(r) = \text{const} = \phi$$

有最低自由能 $G_{\min}$。考虑吉布斯自由能的变化

$$\delta G = G - G_{\min}$$

由于其来自于涨落

$$\delta\phi(r) = \phi(r) - \phi$$

我们可用 $g(\delta\phi)$级数展开到第二级

$$\delta G = \int_v [\delta g(\delta\phi(r)] + \beta'(\nabla\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r \tag{4.63}$$

$$= \frac{\partial g}{\partial\phi}\int_v \delta\phi \mathrm{d}^3 r + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g}{\partial\phi^2}\int_v (\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r + \beta'\int_v (\nabla\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r \tag{4.64}$$

两组分质量的守恒意味着

$$\int_v \delta\phi \mathrm{d}^3 r = 0 \tag{4.65}$$

我们只需计算 g 的二阶导数，这给出

$$\delta G = \frac{\widetilde{R}T}{2}\left(\frac{1}{\widetilde{V}_A\phi} + \frac{1}{\widetilde{V}_B(1-\phi)} - \frac{2\chi}{\widetilde{V}_c}\right)\int_V (\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r + \beta'\int_V (\nabla\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r \tag{4.66}$$

这是一个有用的结果，其使一个特定涨落态的吉布斯自由能只与两个参数相关，即$(\delta\phi)^2$ 和$(\nabla\delta\phi)^2$ 的积分或平均值。

我们现在来看散射实验。它们通常可看作是执行一个傅里叶分析，在此是混合物浓度涨落的傅里叶分析。因此我们把 $\delta\phi(r)$表达成振幅 ϕ_k 的波状调制的加和

$$\delta\phi(r) = V^{-1/2}\sum_k \exp(ikr)\phi_k \tag{4.67}$$

对于一个有限的样品体积 V，加和包括分立的 k 值序列[式(A. 117)]。当根据指数函数写出傅里叶级数时，振幅 ϕ_k 是模量为 $|\phi_k|$ 和相 φ_k 的复数，

$$\phi_k = |\phi_k| \exp(i\varphi_k)$$

由于 $\delta\phi(r)$是实量，我们有

$$\phi_{-k} = \phi_k^* \tag{4.68}$$

因此

$$|\phi_k| = |\phi_{-k}| \tag{4.69}$$

当我们把傅里叶级数引入式(4. 66)的积分，我们得到

$$\int_V (\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r = V^{-1}\sum_{k,k'}\phi_k\phi_{k'}\int_V \exp[i(kr + k'r)]\mathrm{d}^3 r \tag{4.70}$$

由于

$$\int_V \exp[i(k+k')r]\mathrm{d}^3 r = V\delta_{k,-k'} \tag{4.71}$$

我们可写出

$$\int_V (\delta\phi)^2 \mathrm{d}^3 r = \sum_k \phi_k\phi_{-k} = \sum_k |\phi_k|^2 \tag{4.72}$$

对于梯度项，我们得到相似项

$$\int_V (\nabla \delta \phi)^2 \mathrm{d}^3 r = \sum_k (ik) \cdot (-ik) \phi_k \phi_{-k} = \sum_k |k|^2 |\phi_k|^2 \tag{4.73}$$

将式(4.72)、(4.73) 引入式(4.66)，我们得到

$$\delta G = \frac{\widetilde{R}T}{2} \sum_k \left(\frac{1}{\widetilde{V}_A \phi} + \frac{1}{\widetilde{V}_B (1-\phi)} - \frac{2\chi}{\widetilde{V}_c} + \beta' |k|^2 \right) |\phi_k|^2 \tag{4.74}$$

偶合常数 $\beta' = 2\beta (\widetilde{R}T)^{-1}$ 在目前的讨论中还是未知的，但以后我们会了解更多。

正如我们可看到的，傅里叶变换导致去偶合。而在实空间，如式(4.66)中的梯度项所表达的，我们有不同位置涨落之间的短程偶合。不同傅里叶振幅 ϕ_k 对 δG 的贡献是分开的，因此完全独立。这样，浓度波状调制可看作是系统的基本**模式(modes)**，其可相互独立地激发。在高分子混合物中浓度涨落的普遍动力学可描述成所有这些模式的叠加，每种模式被一个特定波矢量所表征。

有了联系模式 k 激发的自由能增加表达式，可计算热平衡均方振幅 $\langle |\phi_k|^2 \rangle$，其服从玻尔兹曼统计，如

$$\langle |\phi_k|^2 \rangle = \int |\phi_k|^2 \exp - \frac{\delta G(\phi_k)}{kT} \delta |\phi_k| \Big/ \int \exp - \frac{\delta G(\phi_k)}{kT} \delta |\phi_k| \tag{4.75}$$

积分的估算给出

$$\langle |\phi_k|^2 \rangle = N_L^{-1} \left(\frac{1}{\widetilde{V}_A \phi} + \frac{1}{\widetilde{V}_B (1-\phi)} - \frac{2\chi}{\widetilde{V}_c} + \beta' |k|^2 \right)^{-1} \tag{4.76}$$

结果包含一个来自于当分母等于零时的单峰。这告诉我们有限浓度涨落只存在于条件

$$\frac{1}{\widetilde{V}_A \phi} + \frac{1}{\widetilde{V}_B (1-\phi)} - \frac{2\chi}{\widetilde{V}_c} + \beta' |k|^2 > 0 \tag{4.77}$$

考虑式(4.56)，这等于

$$\chi_{sp} - \chi + \frac{\widetilde{V}_c}{2} \beta' |k|^2 > 0 \tag{4.78}$$

我们可看到，在极限 $k \to 0$ 处，可恢复 Flory-Huggins 理论的稳定临界点 $\chi < \chi_{sp}$。对于有限 k 值，临界条件发生了改变。

下一步，我们把所计算的涨落振幅与 X 射线或光散射实验得到的散射函数相联系，讨论通常是基于参照两组分共同的参考体积 V_c 的散射函数，或者用格子模型的语言，参照格子元胞的散射函数，其标记为 S_c，定义为

$$S_c(q) = \frac{1}{N_c} \langle |C(q)|^2 \rangle \tag{4.79}$$

$C(q)$是散射振幅，N_c 代表样品中 A 和 B 单元的总数，散射函数可直接与涨落的均

方振幅$\langle |\phi_k|^2 \rangle$相关联，如附录中节 A. 4. 1 所示，相关性为

$$S_c(q) = \frac{1}{V_c}\langle |\phi_{k=q}|^2 \rangle \tag{4.80}$$

利用式(4.76)，我们得到高分子混合物的散射函数，其由以下公式给出

$$S_c(q) = \left(\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} - 2\chi + \tilde{V}_c\beta' q^2\right)^{-1} \tag{4.81}$$

结果允许我们对偶合系数β'的函数形式问题重新加以考虑。对分别对应于高分子 A 和 B 散射函数低浓度的极限性质的考察给出了较深入的见解。把散射函数变成倒数有利于讨论，因为这样可分开 A 和 B 的贡献：

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} - 2\chi + \tilde{V}_c\beta' q^2 \tag{4.82}$$

首先考虑极限$\phi \to 0$。当 A 是少数组分时，只表示成低浓度。我们的公式给出

$$\frac{1}{S_c} \to \frac{1}{\phi N_A} + \tilde{V}_c\beta' q^2 \tag{4.83}$$

另一方面，此时S_c的精确形式是已知的。由于在熔体中高分子链是理想的，S_c由德拜结构函数[式(2.60)和式(2.61)]给出，再考虑稀释化并乘以体积分数ϕ：

$$S_c = \phi N_A S_D(R_A^2 q^2) \tag{4.84}$$

利用级数展开式(2.63)，我们写出

$$\frac{1}{S_c} \approx \frac{1}{N_A\phi}\left(1 + \frac{R_A^2 q^2}{18}\right) \tag{4.85}$$

同样地，当选择高分子 B 作为稀释的组分，我们的公式导致

$$\frac{1}{S_c} \to \frac{1}{(1-\phi)N_B} + \tilde{V}_c\beta' q^2 \tag{4.86}$$

而完全的表达式是

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{(1-\phi)N_B S_D(R_B^2 q^2)} \tag{4.87}$$

$$\approx \frac{1}{N_B(1-\phi)}\left(1 + \frac{R_B^2 q^2}{18}\right) \tag{4.88}$$

把式(4.83)与式(4.85)进行比较，并把式(4.86)与式(4.88)也进行比较，可给出我们偶合常数β'的清晰表达：公式与式(4.89)一致。

$$\beta' = \frac{1}{\tilde{V}_c}\frac{R_A^2}{18N_A\phi} + \frac{1}{\tilde{V}_c}\frac{R_B^2}{18N_B(1-\phi)} \tag{4.89}$$

把这一表达式插入式(4.82)，我们得到最终结果

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{\phi N_A}\left(1 + \frac{R_A^2 q^2}{18}\right) + \frac{1}{(1-\phi)N_B}\left(1 + \frac{R_B^2 q^2}{18}\right) - 2\chi \tag{4.90}$$

这真的对吗？考虑作为我们所选择的出发点的简单的 Ginzburg-Landau 泛函式(4.62)，这是一个真实的问题。确实，比较 $\phi \to 0$ 和 $1/\phi \to 0$ 的已知极限行为指出了局限之处。在这些极限处只有当 $R_A^2 q^2 \ll 1$ 和 $R_B^2 q^2 \ll 1$ 时才能达到完全一致。

有人可能怀疑这些局限性可通过式(4.90)的进一步外推来消除。有可能构造一个散射函数，其在已知极限处是正确的，而不必限制于低 q 值。显然这由式(4.91)完成。

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{\phi N_A S_D(R_A^2 q^2)} + \frac{1}{(1-\phi) N_B S_D(R_B^2 q^2)} - 2\chi \tag{4.91}$$

式(4.91)实际上代表一个正确的结果，其可通过一个优于 Ginzburg-Landau 处理并被称为**无规相近似(random phase approximation)**的理论方法的帮助而获得。有兴趣的读者在附录 A.4.1 节可找到其推导。

利用式(4.91) 使得我们可对散射实验进行评估。特别的，

(1) 确定 Flory-Huggins 参数 χ 和线团尺寸 R_A、R_B。

(2) 基于均相中浓度涨落的温度依赖性来确定旋节线。

我们把讨论再次简化到对称高分子混合物的场合，

$$N_A = N_B = N$$

应用式(4.90)，现在其形式为

$$\begin{aligned}\frac{1}{S_c} &= \frac{1}{N}\frac{1}{\phi(1-\phi)} + \frac{q^2}{18N}\left(\frac{R_A^2}{\phi} + \frac{R_B^2}{1-\phi}\right) - 2\chi \\ &= \frac{1}{N}\frac{1}{\phi(1-\phi)} + \frac{1}{N\phi(1-\phi)}\frac{q^2}{18}R_\phi^2 - 2\chi\end{aligned} \tag{4.92}$$

在最后公式中我们引入依赖于 ϕ 的线团半径 R_ϕ 的平均，定义为

$$R_\phi^2 = (1-\phi)R_A^2 + \phi R_B^2 \tag{4.93}$$

应用式(4.54)，我们也写出

$$\frac{1}{S_c} = 2(\chi_{sp} - \chi) + 2\chi_{sp}\frac{R_\phi^2}{18}q^2 \tag{4.94}$$

式(4.94)使得我们可以确定(对称)高分子混合物的 χ 和 R_A。图 4.18 作为一个例子展示聚苯乙烯和部分溴化聚苯乙烯(PBr_xS, $x=0.17$)混合物的小角 X 射线散射实验结果。数据如式(4.94)所建议的显示于 S_c^{-1} 对 q^2 的作图。斜率的不同指出 R_ϕ 随组成的变化，告诉我们聚苯乙烯和部分溴化聚苯乙烯的线团尺寸是不同的[数据分析给出 $R(PS)=32$Å，$R(PBr_xS)=39$Å]。图 4.18 底部显示的值可导出 χ，也根据式(4.54)一起导出 χ_{sp}。结果显示 χ 不是一个常数，尽管变化相对比较小。严格地说，测量产生 Λ[式(4.58)]而不是 χ，但不同之处似乎可忽略。

基于理论来理解观察到的 ϕ 依赖性的微观起源是困难的，此时，计算机模拟可

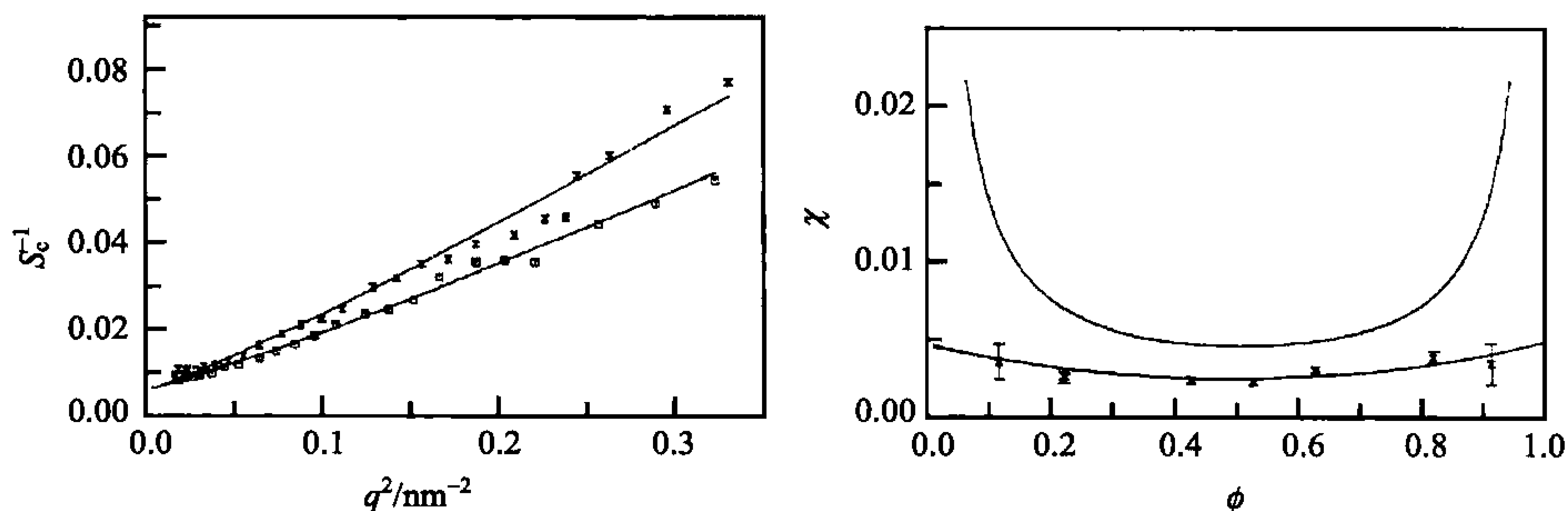


图 4.18 聚苯乙烯和部分溴化聚苯乙烯 PBr_xS 混合物的 SAXS 实验结果，两组分均有相等聚合度($N=430$)、ϕ(聚苯乙烯)=0.42 和 0.62 的散射函数(顶部)和导出函数 $\chi(\phi)$(底部)，下图上部曲线代表 χ_{sp}[24]

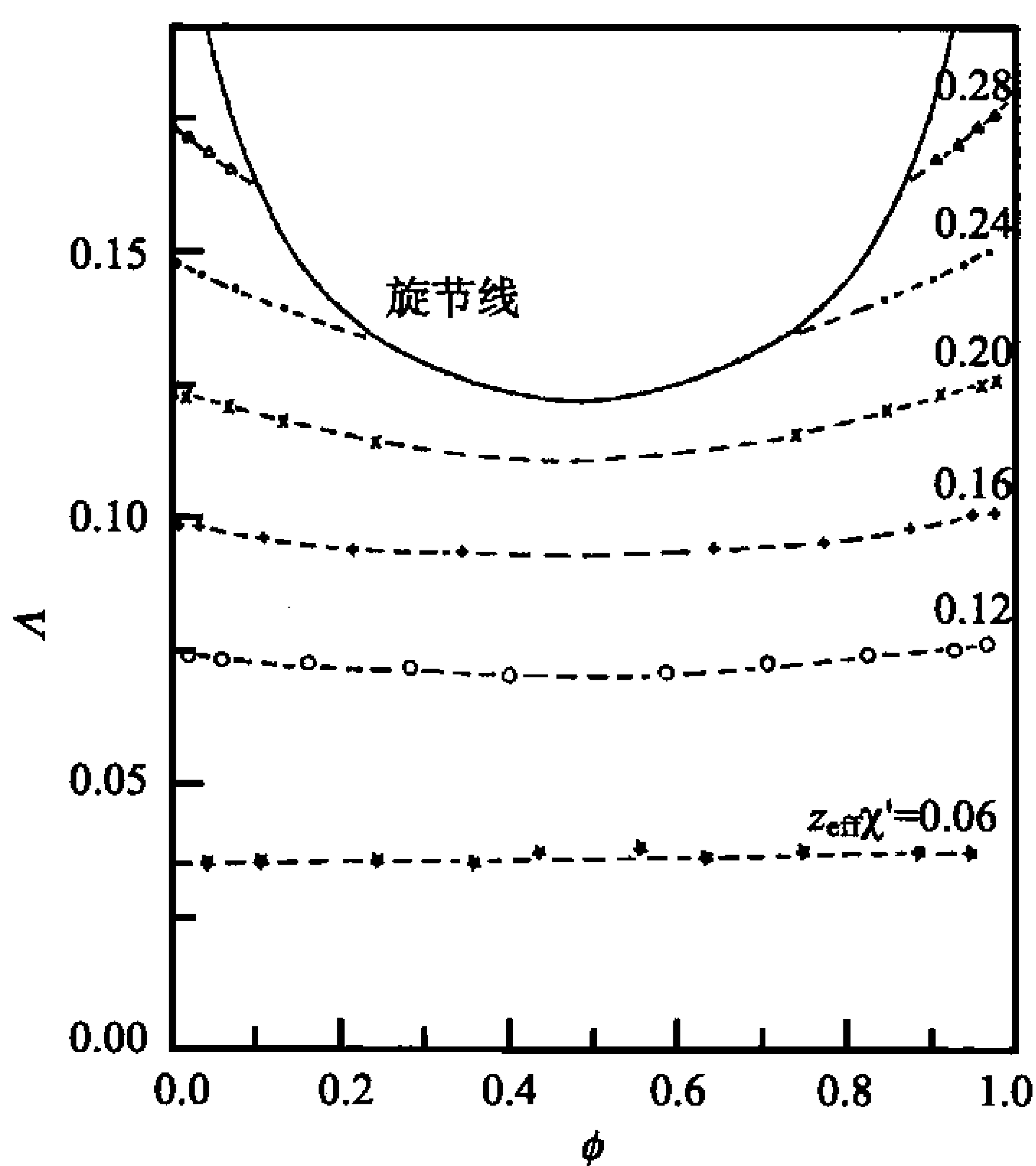


图 4.19 高分子混合物格子模型的蒙特卡罗模拟得到的结果($N_A=N_B=16$，简单立方格子，即 $z_{eff}=4$，80% 格子被链占据)函数 $\Lambda(\phi)$ 对不同 $z_{eff}\chi'$ 的计算[$\phi=\phi_A/(\phi_A+\phi_B)$是 A 链相对浓度]。由 Sariban 和 Binder 计算得到[25]

能很有帮助。实际上，格子模型的计算给出定性相似的结果。如图 4.19 所示的曲线证明：它们都显示实验曲线的稍微弯曲。模拟的第二个结果特别值得关注：计算机模拟可用于对 Flory-Huggins 模型假定的普遍性进行检验，后者不能以容易的方式通过解析方法来完成。作为例子，对简单立方格子进行计算，为了减少计算机“平衡时间”，其由从一个任意构象出发达到平衡所需要的步数所定义，有 20% 的格子点留出空来。计算对不同 χ' 值执行。我们讨论 Flory-Huggins 模型的预测，并期望对于一个稠密的体系由此得出关系式(4.8)，

$$(\Lambda =)\chi = z_{eff}\,\chi' \tag{4.95}$$

模拟却给出与实验结果一致的低值，即

$$\Lambda < z_{eff}\,\chi' \tag{4.96}$$

出现低值的首先一个较不重要的原因是由于空格的存在减少了相互作用能，但这方面只使其减少到期望值的约 0.8 倍。实际观察到的偏离则要大得多，这指出了平均场近似在描述这个模型体系时的不足之处。显然，AB 接触的数目小于链无规分布假定下期望的值。对数据进一步观察会揭示增强的分子内接触数，也有分

子间短程有序。因此，模拟作为一种普遍的警示告诉我们，在解释测量到的 χ 参数时应当谨慎，波动效应总是存在的。Flory-Huggins 处理的短处在摩尔质量低时就特别地显示出来。一些效应只出现在这样的体系中，其中重要的一种是上面提到的短程有序。短程有序效应只有当浓度涨落相关的距离大于或近似于链尺寸时才出现。反过来，对于足够高聚合度的链，短程有序效应被排除，链实际上对所有局部浓度涨落取平均，并只经历接触能的平均值。在我们所讨论的场合，实验和模拟都参照中等甚至低聚合度，定性比较看来是合理的。

下一步，让我们再次回到图 4.15，其显示对氘代聚苯乙烯和聚甲基乙烯基醚混合物的温度依赖性的测量结果。现在，我们可认识到选 S^{-1} 对 q^2 作图为代表的理论基础，即对应式(4.91)。温度的变化及 χ 的随之变化导致曲线 $S^{-1}(q^2)$ 的平行移动。图的右边部分作为温度的函数显示 $S^{-1}(q\rightarrow 0)$ 的极限值，根据

$$\frac{1}{S_c(q\rightarrow 0)\tilde{V}_c}=\frac{2(\chi_{sp}-\chi)}{\tilde{V}_c} \tag{4.97}$$

直接表达 χ 的 T 依赖性。观察到的直线指示 $\chi(T)$ 的线性依赖性

$$\chi_{sp}-\chi\propto T^{-1}-T_{sp}^{-1} \tag{4.98}$$

如果我们希望解释上下两个相容性间隙，我们可写出线性近似

$$\chi_{sp}-\chi\propto|T-T_{sp}| \tag{4.99}$$

因此期望一个温度依赖性

$$S^{-1}(0)\propto|T-T_{sp}| \tag{4.100}$$

图 4.15 的数据由临界浓度的混合物得到。在这里外延到 $S_c(0)$ 发散的点产生临界温度。我们现在也看到用来确定完整的旋节线的步骤，必须对一系列覆盖整个组成范围的混合物执行温度依赖性测量。如(ϕ, T)相图所表示的，基于式(4.100)的外推，即温度依赖的 $S_c(0)$ 连续降到零，产生旋节线 $T_{sp}(\phi)$。图 4.20 作为一个例子显示氘代聚苯乙烯和聚甲基乙烯基醚混合物的另一个中子散射实验所得到的相应一组数据。式(4.100)线性关系显然可被证明，然后相应直线的外延产生示意于图的下半部分的旋节线。

混合物中的浓度涨落是空间相关的，偶合度随距离增加而降低。我们询问涨落的**相关长度(correlation length)**，即保持主要相关的最大距离。答案来自于散射函数，重写式(4.94)，我们得到小角范围内洛伦兹形状的曲线

$$S_c=\frac{1}{2(\chi_{sp}-\chi)}\frac{1}{1+\xi_\phi^2q^2} \tag{4.101}$$

参数 ξ_ϕ^2 由式(4.102)给出。

$$\xi_\phi^2=\frac{\chi_{sp}R_\phi^2}{18(\chi_{sp}-\chi)} \tag{4.102}$$

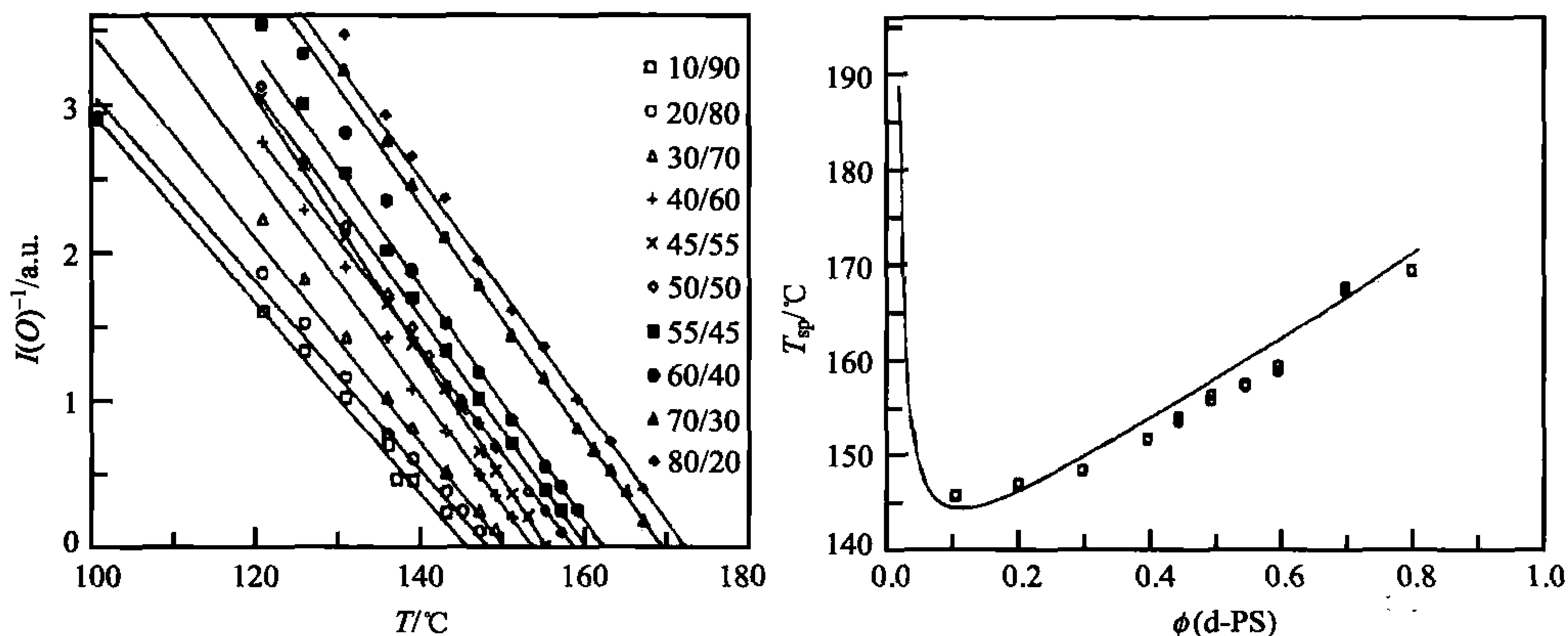


图 4.20　氘代聚苯乙烯(M=5.93×10^5 g · mol^{-1})和聚甲基乙烯基醚(M=1.1×10^6 g · mol^{-1})混合物的旋节线(底部),由前向中子散射强度的温度依赖性推导而得(顶部)。数据来自 Han 等[26]

ξ_ϕ 代表相关长度,如 S_c 的傅里叶变换所揭示的,其在实空间产生浓度涨落的相关函数

$$\langle \delta\phi(0)\delta\phi(r)\rangle \propto \int \exp(iqr) S_c(q) d^3 q \tag{4.103}$$

[如果需要解释,请看附录中式(A.17)的推导]。估算是直接的,导致

$$\langle \delta\phi(0)\delta\phi(r)\rangle \propto \frac{1}{r}\exp\left(-\frac{r}{\xi_\phi}\right) \tag{4.104}$$

如我们可看到的,ξ_ϕ 确实描述相关性的空间延伸。

在所有的二级相变中,有序参数涨落的相关长度在临界点发散。我们发现当利用式(4.100)时这一行为也存在于我们的体系中。对于 ξ_ϕ 的温度依赖性,我们得到指数律

$$\xi_\phi \propto (\chi_{sp} - \chi)^{-1/2} \propto | T - T_{sp} |^{-1/2} \tag{4.105}$$

如果在临界组成 ϕ_c 处做实验,则可观察到 ξ_ϕ 的发散。对于不同于 ϕ_c 的浓度,ξ_ϕ 的增加在达到旋节线时停止。

4.3.2　分解动力学

从快速穿过成核和生长相变区的猝冷跨过临界点或旋节线上别的什么地点之后,相分离就会通过一个称为旋节线分解的机理发生。如图 4.16 和图 4.17 那样所显示的测量允许我们进行详细的探索。实验产生的依赖时间的**瞬间散射函数(transient scattering function)**我们标记为 $S_{tr}(q,t)$。

理论继续导出 $S_{tr}(q,t)$ 的**运动方程(equation of motion)**，其可用来对结构演化发展的早期进行动力学分析，并具有下列形式：

$$\frac{\mathrm{d}S_{tr}(q,t)}{\mathrm{d}t}=-\Gamma(q)[S_{tr}(q,t)-S_c(q)] \tag{4.106}$$

S_c 由式(4.91)所定义，$\Gamma(q)$ 是速率常数由

$$\Gamma(q)=2q^2\lambda(q)S_c^{-1}(q) \tag{4.107}$$

所定义，λ 是与混合物中单链动力学有关的函数。

此公式的推导超出了我们的范围，所以我们只能简要地考虑其背景和一些意义。首先，要注意式(4.106)有一级松弛方程的典型形式，因为其通常用于描述把体系从初始非平衡态带回平衡态的不可逆过程。因此，如果不是跨过旋节线，温度跳跃只在一相区，引起结构转变进入较高或较低浓度涨落的新状态，则方程的应用是没有问题的。确实，式(4.106)意味着同样包含这一"正常的"情况。S_c 则代表联系新的平衡态的结构因子，包含在松弛速率方程中的不同因素都是可以了解到的。q 的二次项总是出现在基于扩散运动的粒子流中。如果浓度波改变其振幅，这些通常会发生。可很容易看出来，其背景有两重本质。首先，根据 Fick 定律，流动速率与浓度梯度成正比，因此与 q 成正比。其次，随着波长的增加，粒子必须走过相应较长的距离。这产生第二个因子 q，两个效应一起给出特征的 q^2。看一下式(4.74)和(4.82)就可揭示因子 S_c^{-1} 的起源。式(4.74)形式上等于一个谐振子的能量(u)-位移(x)关系

$$u=\frac{1}{2}ax^2 \tag{4.108}$$

因此我们也讨论式(4.74)中对应 a 作为"刚性系数"的因子，其现在与浓度波的组成相关。足够有趣的是，正是这个刚性系数再次显示在对 S_c^{-1} 的公式(4.82)中，只有一个较不重要的因子 $\tilde{R}T/\tilde{V}_c$ 除外。由于 S_c^{-1} 只由这个对应刚性系数的因子决定，其可在公式中代替刚性系数。显然，后者影响松弛速率，因此必须是任何对 Γ 的方程中的一部分。由于我们的体系显示非常近似于一个过阻尼的谐振子，两者皆有相同的运动方程，我们也可以明白 Γ 对 S_c^{-1} 的线性依赖性。因此作为结论，在单相区温度跃迁，式(4.106)看起来完全合理。不那么明显的是当温度跃迁将体系转入两相区使旋节线分解开始出现时，其有效性能否维持。有人可能争论说，从临界相变的连续特征观点看，可预期在临界相变的两侧保持相同的动力学方程，但肯定需要直接的证明，而理论处理确实能提供这一点。

S_c 的意义中出现一个变化。对于两相区的温度，S_c 不再等同于平衡结构函数，然而式(4.91)的定义还能维持。这意味着 S_c 在低 q 处显示负值，而只在高 q 处才显示正值。我们在这里处理一个**虚拟的结构函数(virtual structure function)**，其不是一个可测量的量，但被一个延伸步骤所定义。为了得到 S_c，必须确定均相

中 χ 的温度依赖性，将其引入式(4.91)，并将这一方程也应用于两相区的温度。

旋节线分解的特征之处现可理解为速率常数 Γ 的特定的 q 依赖性。图 4.21 显示应用式(4.107)计算的结果。对于低于临界值 q_c 的 q 值，S_c^{-1} 和 $\Gamma(q)$ 取负值。Γ 的负值指出振幅的增长，而不是通常的衰减。曲线的主要特征是某一特定值 q_{max} 处出现增长速率 $-\Gamma$ 的极大值，其中 q_{max} 处在范围

$$0 < q_{max} < q_c$$

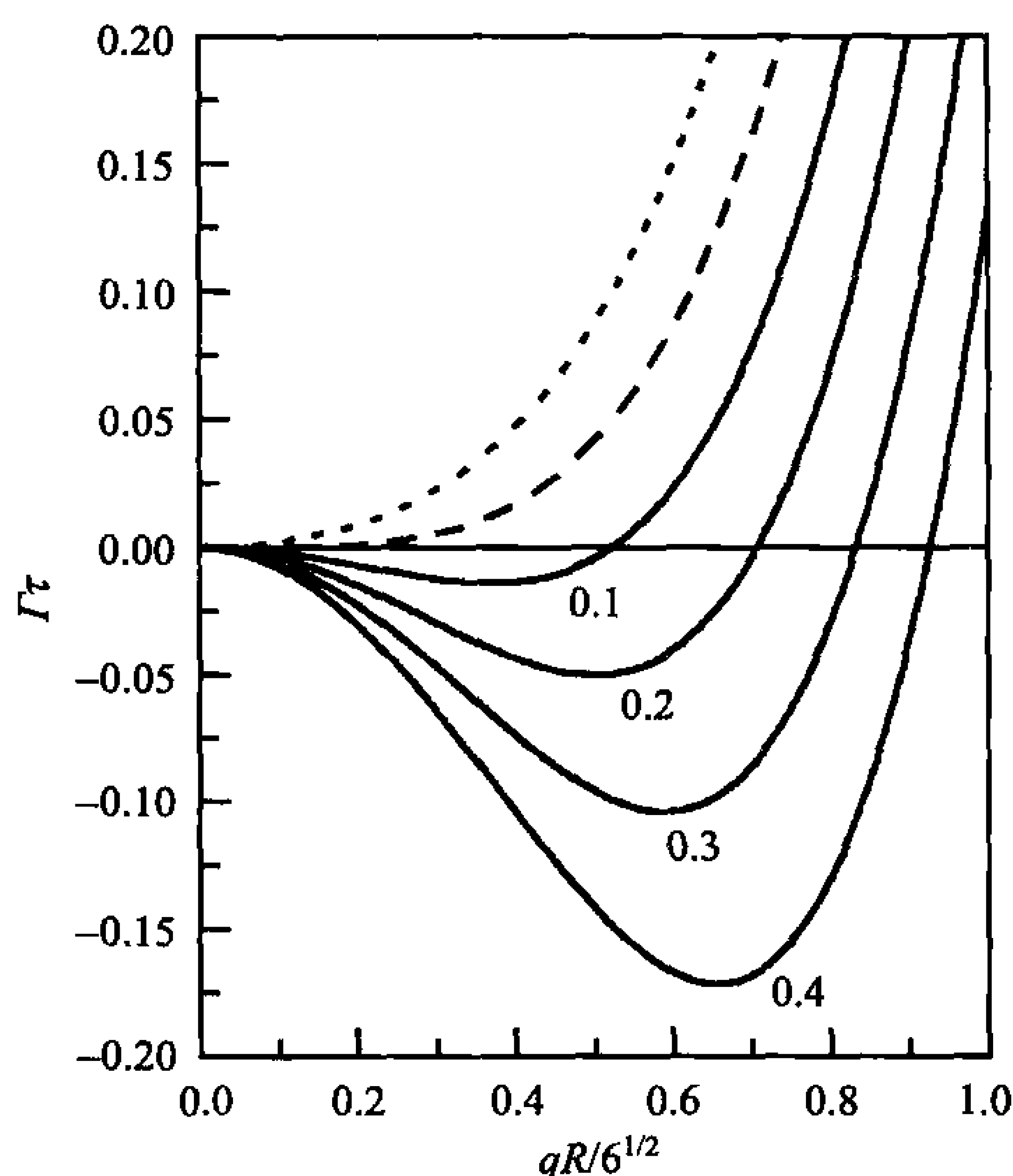


图 4.21 在温度从均相($\chi<\chi_{sp}$)跳跃到两相区($\chi>\chi_{sp}$)后速率常数 Γ 决定对称高分子混合物 ($R_A=R_B=R$)结构函数的时间依赖性变化(连续线)。曲线对应从旋节线出发的不同距离。$(\chi-\chi_{sp})/\chi_{sp}=0.1\sim0.4$，应用式(4.107)和式(4.91)[$\tau=NR^2\phi(1-\phi)/6\lambda(0)$]得到。虚线给出在旋节线处的速率常数，点线与在单相区温度跃迁至 $\chi/\chi_{sp}=0.9$ 相关联

结构演化是由在 q_{max} 附近波长的浓度波所控制的。这构成结构演化的主要模式并决定演化早期图案的长度尺寸。图 4.21 也指出 q_{max} 和最大相关生长速率的温度依赖性。我们看到在两相区趋近旋节线伴随着 q_{max} 的降低。直接分析显示这一降低服从指数律

$$q_{max} \propto (\chi-\chi_{sp})^{1/2} \propto |T_{sp}-T|^{1/2} \tag{4.109}$$

同时，根据

$$-\Gamma(q_{max}) \propto -q_{max}^2 S_c^{-1}(q_{max}) \tag{4.110}$$

出现生长速率的降低。使用式(4.94)我们得到

$$-\Gamma(q_{\max}) \propto -q_{\max}^2\left((\chi_{sp}-\chi)+\chi_{sp}\frac{R_\phi^2}{18}q_{\max}^2\right)\propto |T_{sp}-T|^2 \quad (4.111)$$

对于从单相区趋近临界温度的临界混合物，这一**临界慢化(critical slowing down)**也在相界另一侧出现。在两侧使用的感兴趣的动力学参数是**集团扩散系数(collective diffusion coefficient)** D_{coll}，定义为

$$D_{coll} = \lim(q\to 0)\frac{\Gamma(q)}{2q^2} \quad (4.112)$$

并由式(4.113)给出：

$$D_{coll} = \lambda(0)S_c(0)^{-1} \quad (4.113)$$

使用“集团”属性是为了把这一参数区别于单根链的**自扩散系数(self-diffusion coefficient)**，其与只由 λ 表达的单链动力学有关，因此不显示临界慢化。我们看到 D_{coll}取正和负值，在旋节线跨过零点

$$D_{coll} \propto \chi_{sp}-\chi \propto \pm|T-T_{sp}| \quad (4.114)$$

式(4.106)可精确求解，其解为

$$S_{tr}(q,t) = S_c(q)+[S_{tr}(q,0)-S_c(q)]\exp[-\Gamma(q)t] \quad (4.115)$$

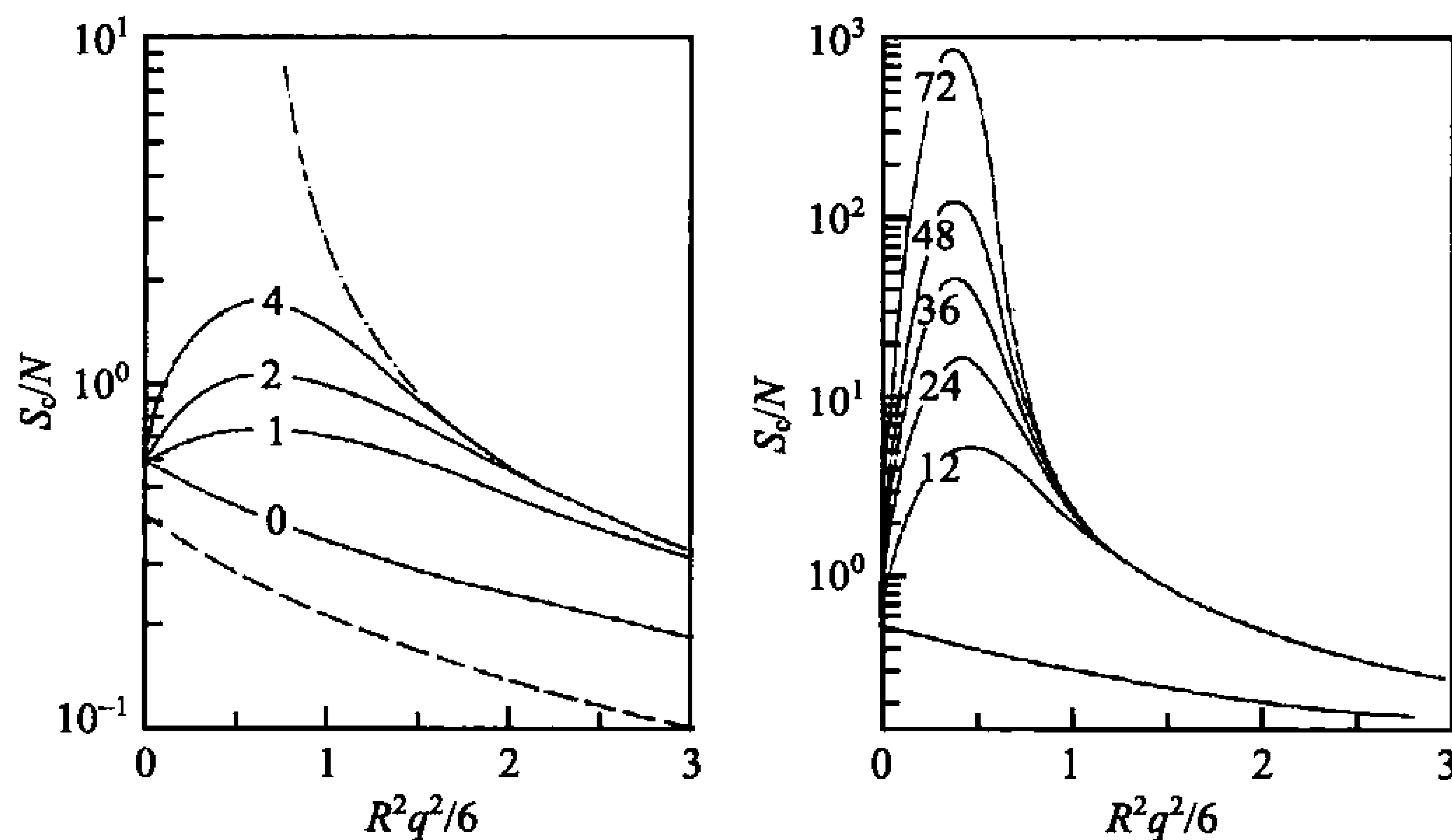


图 4.22　从单相区($\chi N=1$)到两相区($\chi N=2.5$)跃迁引发的旋节线分解。对称性高分子共混物($N_A=N_B=N, R_A=R_B=R$)，基于式(4.115)、(4.107)和(4.91)的模型计算，数字以时间为单位[27]

图 4.22 显示在这一公式基础上进行模型计算的结果。我们看到旋节线分解导致在所有 q 处的散射强度增加，其最大值在某一 q_{max}处出现。峰随着散射强度的增加待在固定的位置，在长时间极限我们观察到指数定律

$$S_{tr}(q_{max}) \propto \exp(-\Gamma t) \quad (4.116)$$

正如我们能看到的，模型计算复制了旋节线分解初期实验观察到的主要特征。实际上，公式可用于展示实验数据。这儿我们再次参照图 4.16 显示的测量结果。

$$\ln\frac{S_{\mathrm{tr}}(q,t)-S_{\mathrm{c}}(q)}{S_{\mathrm{tr}}(q,0)-S_{\mathrm{c}}(q)}=\ln\frac{\Delta S(q,t)}{\Delta S(q,0)}=-\Gamma(q)t \tag{4.117}$$

图 4.23 左侧显示根据式(4.117)所画的图。虚拟结构函数 $S_c(q)$可由图 4.15 所示的均相平衡值线性外推来构造。从正到负值的变化出现在 $q_c=2.9\times10^{-2}$ nm^{-1}处。对所有的 q，我们发现与式(4.115)一致的指数时间依赖性。导出的速度常数 Γ 由图 4.23 右侧最低曲线(134.1℃)给出。当 $q<q_c$ 时可得到负值，在这一范围生长速率有最大值。此外右图还包括另外两个实验的结果。一个在 $T=133$℃，甚至更接近 T_c，另一个在 $T=131.85$℃，在单相区。当 $T\rightarrow T_c$ 时可观察到 $q_{\max}$移向零。在 T_c 两侧，由于 $D_{\mathrm{coll}}\propto \mathrm{d}^2\Gamma/\mathrm{d}q^2\,(q=0)$出现临界慢化，与理论预测完全一致。

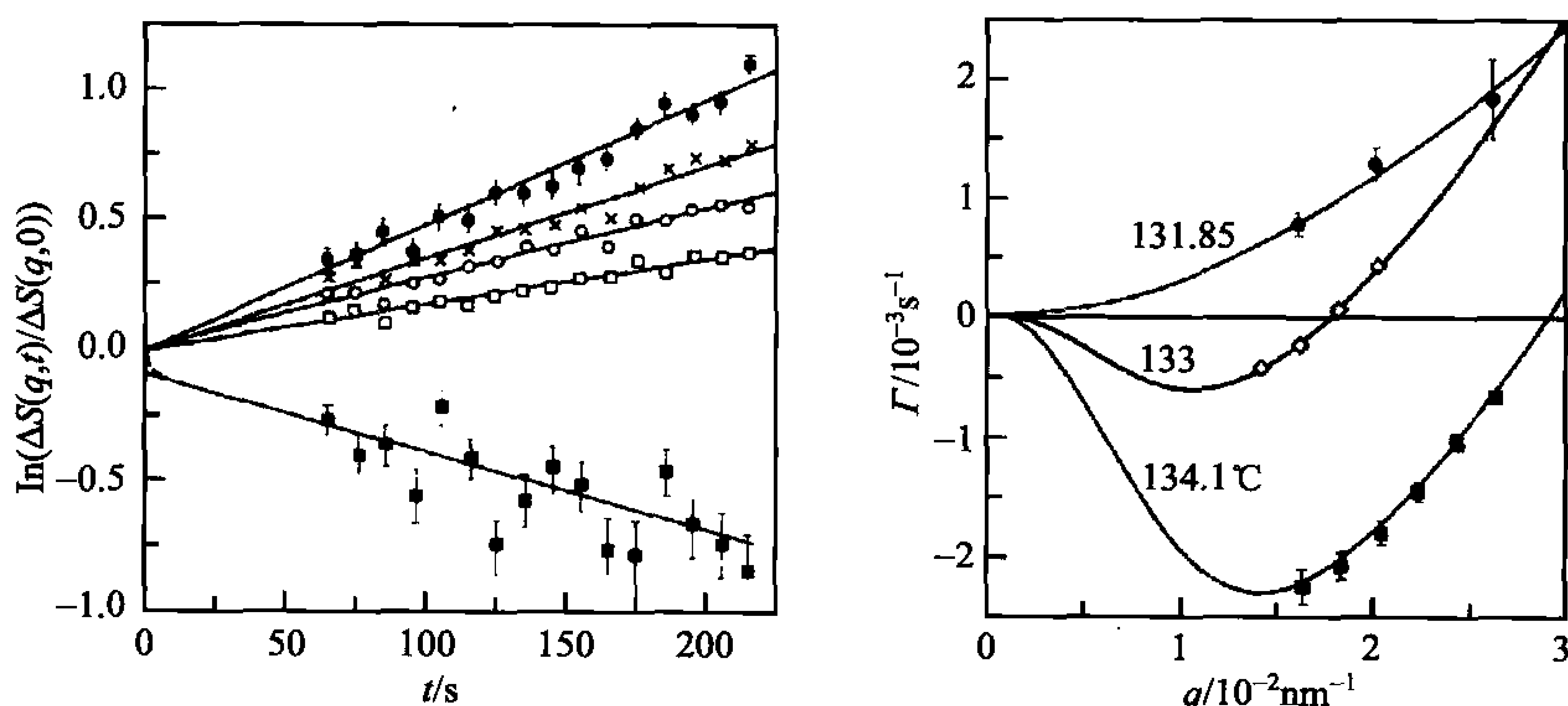


图 4.23　与图 4.15 和 4.16[22]相同的体系。图示证明对不同 q 在 $T=134.1$℃瞬间散射强度的指数时间依赖性(1.79×10^{-2}；2.2×10^{-2}；2.4×10^{-2}；2.6×10^{-2}；$3.62\times10^{-2}\,\mathrm{nm}^{-1}$)(左)，对生长($\Gamma<0$)或衰减($\Gamma>0$)导出的速率常数 $\Gamma(q)$，与 $T=133$℃($>T_c=131.9$℃)和 $T=131.85$℃ ($<T_c$)处等价实验结果在一起(右)

后期动力学

以上所描述的旋节线分解初期构成相分离的入门过程。以此确定了基本的结构特征及初级长度和时间尺度。这个过程只代表第一部分，当浓度波产生时就到达了终点。总之，变量 $\delta\phi$ 已经达到两平衡相的浓度。接着，振幅的指数增加不能继续，动力学必须改变。自然效应首先是增长速度的被遏制，其次 $q_{\max}$移向低值。这一普遍观察到的行为的一个例子示于图 4.17PS/PVME 混合物的光散射曲线。理论通过对初期阶段有效并考虑该遏制所引起的饱和效应的线性方程进行普遍化来处理这些早期的变化。处理相当复杂，我们不能展示在这儿。足够有趣的是，在

第二阶段之后，接着有第三部分，那儿的行为再次变得简单，这是**后期动力学(late stage kinetics)**区域。我们将在这一节简要描述一些主要的观察。

图 4.10 右侧显微图作为有启发意义的例子得自结构演化的后期。两平衡相建立相连的区域。界面也很好地建立了起来，并且可假定像转变区的浓度变化图所描述的那样的微观结构也达到了平衡的形式。对相同体系聚苯乙烯和部分溴化聚苯乙烯混合物的进一步观察包括在图 4.24 中。三个显微图在较早时期得到。尽管所观察到的结构较精细，因此没有很好地被解析。很显然它们在普遍特点上是相同的，这里人们看到的是一个粗化过程，重要的是，观察显示所有这些在相分离的后期经过的瞬间结构彼此相似，只在长度大小上不同。光散射实验来检查所怀疑的相似性是可能的。图 4.25 作为一个例子示意从聚苯乙烯和聚异戊二烯混合物得到的散射曲线。

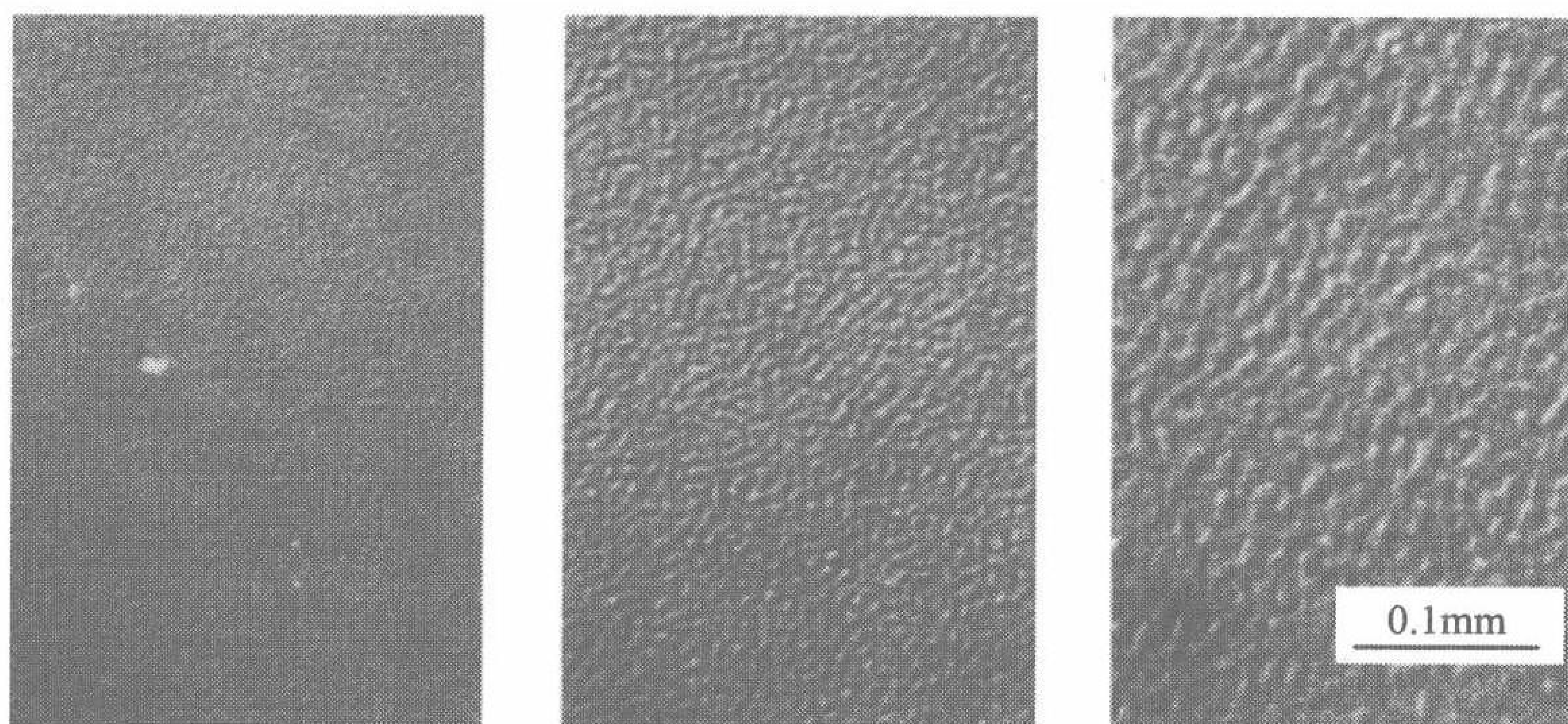


图 4.24　PS/PBr$_x$S—(1∶1)混合物观察到旋节线分解后期的结构发展。显微图分别在 200℃($<T_c=220$℃)退火 1min(左)、3min(中)和 10min(右)得到[21]

这里旋节线分解可被温度跳入向上开口的相容性间隙所引发。相似性意味着在约化变量展示中，不同时间测量到的 $\lg(I/I_{max})$ 对 $\lg(q/q_{max})$ 作图曲线必须相同。正如我们看到的，这确实是真实的。此外，我们注意到即使在不同温度下观察到的结构也彼此相似。我们因此有最简单的场合，其允许我们用只有一个参数的时间依赖性来描述相分离的动力学。可能的选择或者是代表结构的典型长度 q_{max}^{-1}，或者是单位体积的界面面积，标为 O_{12}。实际上，两个量是相关的。通常两相体系有两个初级结构参数，即其中一相的体积分数 ϕ 和 O_{12}。如附录 A4.2 节所解释的。可从 ϕ 和 O_{12} 推导出结构的特征长度 l_c，即

$$l_c = \frac{2\phi(1-\phi)}{O_{12}} \tag{4.118}$$

见式(A.161)。l_c 和 q_{max}^{-1} 有相等的数量级且彼此成正比。

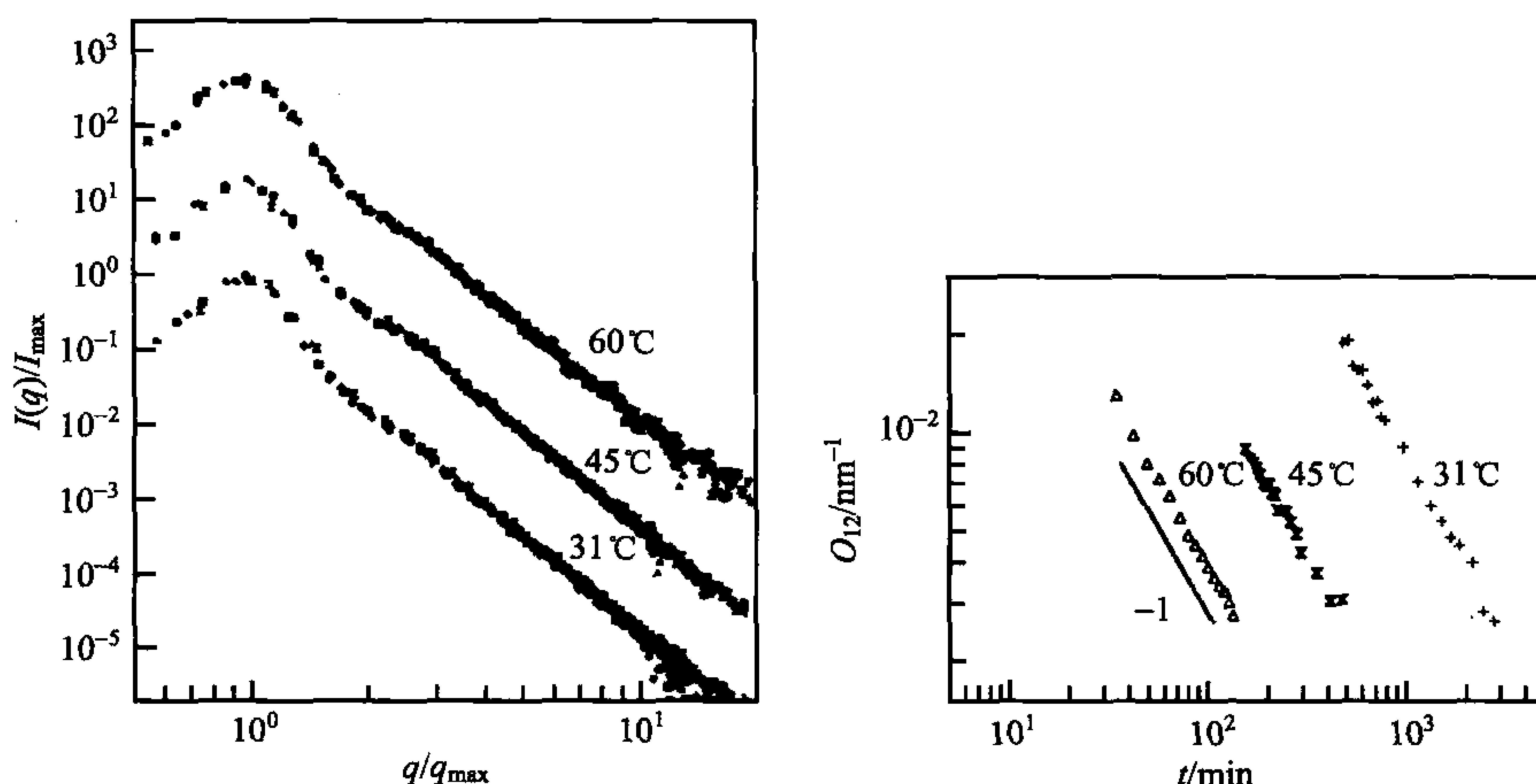


图 4.25　PB(M=5.8×10^{5}g • mol^{-1})/PI(M=1×10^{5}g • mol^{-1})混合物在指定温度发生旋节线分解的后期得到的光散射曲线(顶部:45℃和 60℃曲线沿纵向移动恒定量)。每条曲线包含不同时间的测量并精确地叠置起来。如斜率为−1 的直线所指出的,单位体积界面面积 O_{12} 的时间依赖性与指数律一致,$O_{12}\propto t^{-1}$。数据来自 Takenaka 和 Hashimoto[28]

$$l_c = 常量 \times q_{max}^{-1} \tag{4.119}$$

正比系数依赖于结构类型。显然,当平衡相的形成在初期完成时,ϕ 被固定下来不再变化。从这一点以后,经过相分离的后期,必然可发现 l_c 或 q_{max}^{-1}与 O_{12} 的严格反比例关系。使用 **Porod 定律(Porod's law)**式(A.159)可从散射曲线直接推导 O_{12}。该定律是说两相体系的散射函数根据以下指数律通常显示一个渐近的行为。

$$S(q \to \infty) \propto \frac{O_{12}}{q^4} \tag{4.120}$$

图 4.25 的曲线与这一定律一致,因此可用来确定 O_{12}。O_{12}的时间依赖性由图 4.25 的下半部分给出,结果指示 O_{12}的增加与 t 成反比,

$$O_{12} \propto t^{-1} \tag{4.121}$$

这里,我们不能讨论为后期动力学所发展起来的理论,但必须提一下其物理背景,因为其基本上不同于上面所讨论的引发阶段。初期引发阶段的动力学只基于扩散过程,后期则由对流过程控制,驱动力来自界面剩余自由能,自然的倾向是减少 O_{12},这由小的畴合并成大的畴来实现。

后者的机制到最终都保持有效,但由于相似性质不能保持,结构表征最终得改变。如图 4.26 举例所示,最终是宏观的相分离,并且不管相分离是从旋节线分解开始的还是从成核生长开始的,显然最终结构总是有相同的类型。

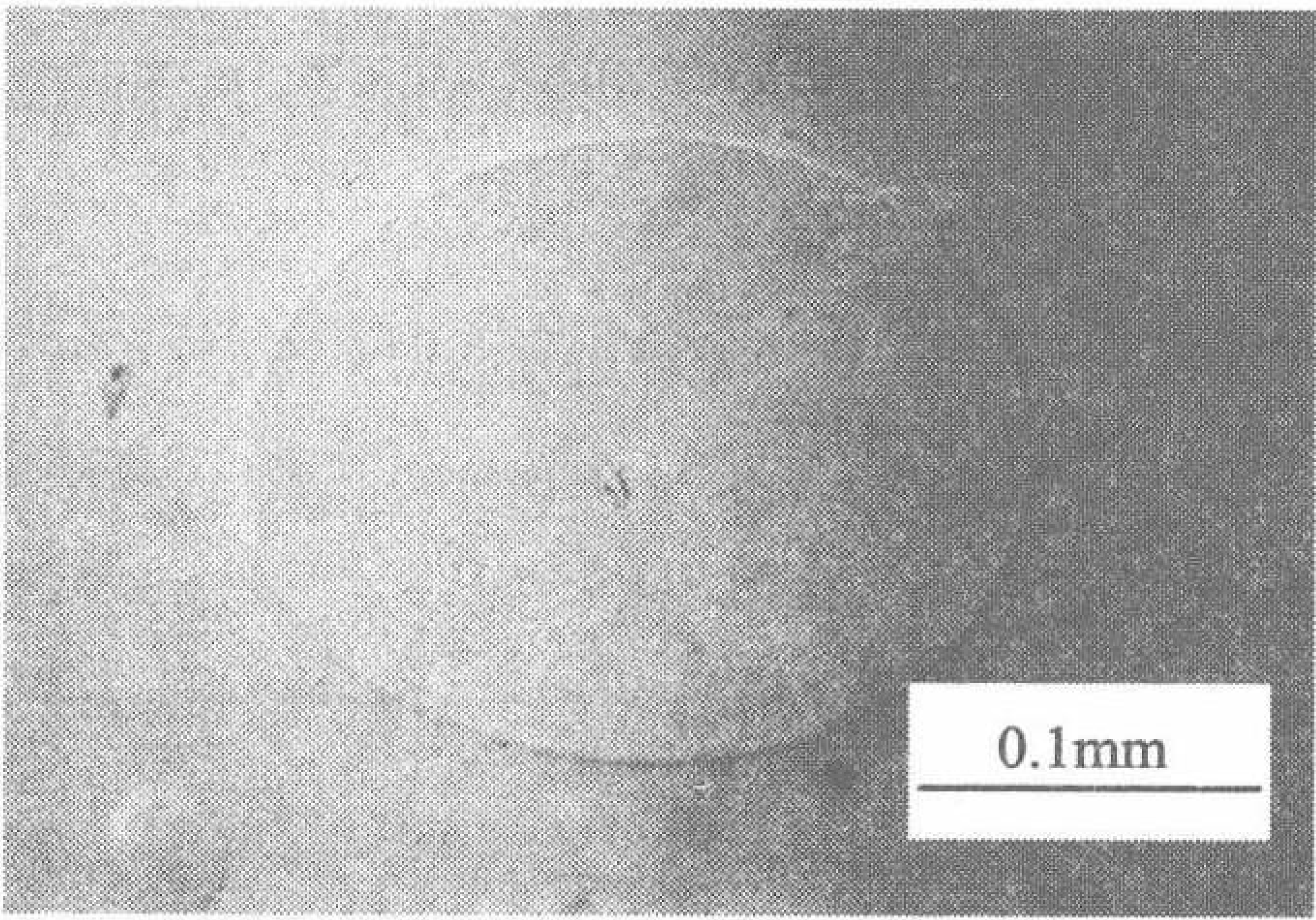


图 4.26　两相 PS/PBr$_x$S(1∶1)混合物宏观畴，退火 2h 后形成[21]

4.4　嵌段共聚物相

如果两种不同的高分子组分通过化学键偶合在一起，可得到嵌段共聚物。这些材料具有特殊的性质，我们将在这一节加以考虑。

在讨论二元高分子混合物行为时，我们了解到它们在大多数情况下分离成两相。由于嵌段共聚物中的化学键连接阻止了这样的宏观相分离，有人可能想知道这些体系在相应条件下以何种方式变化。图 4.27 以草图给出答案：A 和 B 组分仍然分凝，但畴只有对应于单嵌段大小的介观尺寸。此外，由于所有畴有均一的尺寸和以规则的方式排列，结果出现介观有序的格子。图中也指出这种**微相分离(microphase separation)**导致不同种类的结构，依赖于 A 和 B 组分聚合度的比例。对 $N_A \ll N_B$，形成球状 A 区包含在 B 的介质中，其建立体心立方格子。对于 N_A 较大的值，但 N_A 仍小于 N_B，A 畴具有柱形，其排列成六方格子。层状格子主要在对称条件下形成，即 $N_A \sim N_B$。对 $N_A > N_B$，相反的，A 嵌段现构成连续的基质。

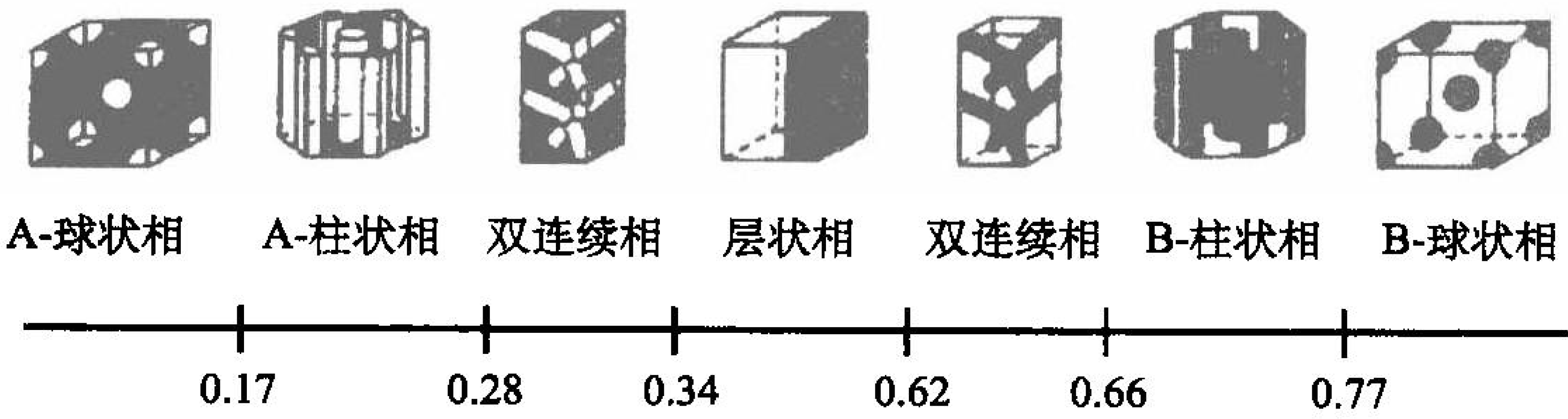


图 4.27　嵌段共聚物不同类型微相分离结构，以 PS-b-PI 为例，数字根据聚苯乙烯段体积分数给出相边界。图得自 Bates 和 Frederickson 的综述文章[29]

除了球、柱和层构成的格子之外，在特殊条件下会出现两相均连续且彼此穿插的周期性结构。因为这种双连续的**螺旋状(gyroid)**结构出现在当 A 和 B 组分之间排斥力不太强的时候，其只存在于柱状和层状结构区域之间较窄的 N_A/N_B 值范

围。为证实这一点，图 4.27 示意由 PS-PI 嵌段共聚物观察到的结构。这些结构很典型，球状、柱状和层状畴在所有嵌段共聚物中通常都被观察到，双连续特殊类型像螺旋格子如何普遍还不太知道。

大多数已合成的嵌段共聚物是包含 A 链和 B 链的**两嵌段共聚物(di-block copolymers)**。但是，包含任意数目的 A 和 B 链的三嵌段和多嵌段共聚物也可被制备。还可进一步构造包括超过两个组分的多嵌段，这样再增加可变化性。如果所有这些改变导致新的结构，问题可能会出现。实际上，问题并没有出现。所有发现给人的印象是至少所有包含两组分的嵌段共聚物定性地表现出相似的相行为。变化出现在三元体系，对后者，观察到的结构仍然具有周期有序，但格子更复杂。这里，我们只关注最简单的体系，即两嵌段共聚物。

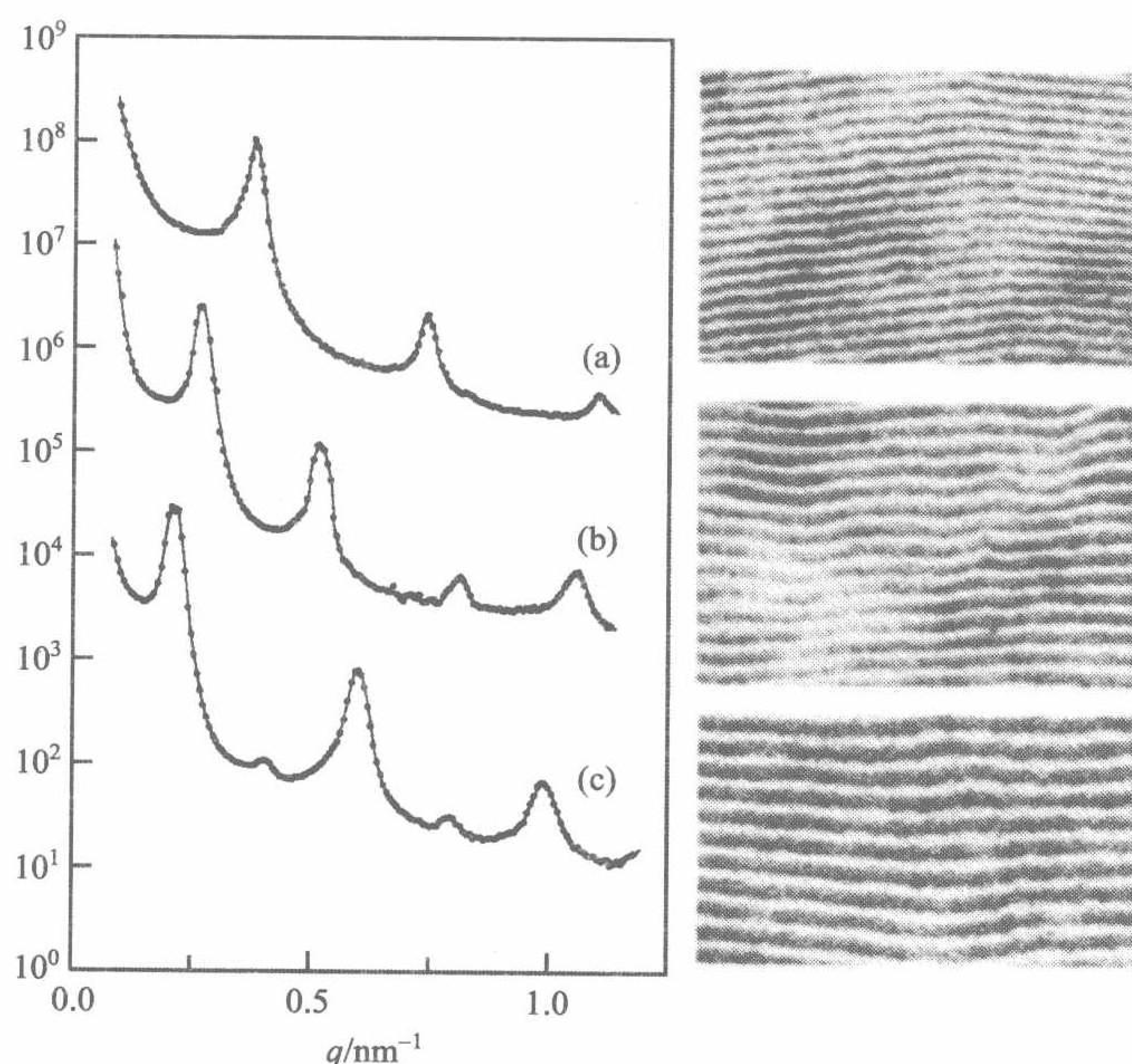


图 4.28 不同摩尔质量一系列 PS-PI 嵌段共聚物测得的 SAXS：(a)$M=2.1\times10^4\,g\cdot mol^{-1}$，$\phi(PS)=0.53$；(b)$M=3.1\times10^4\,g\cdot mol^{-1}$，$\phi(PS)=0.40$；(c)$M=4.9\times10^4\,g\cdot mol^{-1}$，$\phi(PS)=0.45$(左图)。四氧化锇刻蚀染色超薄切片得到的透射电子显微镜图(右图)，结构属于层状区域，数据来自 Hashimoto 等[30]

分析嵌段共聚物结构较合适的方法是电子显微镜和小角 X 射线散射(SAXS)实验。图 4.28 给出一个例子在左侧显示得自一系列两嵌段有相似摩尔质量的 PS-PI 嵌段共聚物的散射曲线。结构属于层状区域，可相应地观察到一系列等间距 Bragg 反射。在右侧图示出的显微图得自同种样品的电镜观测，对样品进行超

薄切片且聚异戊二烯段用四氧化锇染色蚀刻，层状结构清晰可见。有人可能注意到随着嵌段摩尔质量的增加，层厚增加。

在合适的条件下可发现二元高分子混合物的均匀相。它的出现既可以是由于不相似单元之间的力是吸引力，也可以更普遍地是由于摩尔质量足够低。嵌段共聚物表现出相似的行为，也可有均匀相，实际上它有一个比相应二元混合物更大的稳定范围。前面提到，对一个对称混合物($N_A = N_B$)，两相区开始于式(4.35)

$$(\chi N_A)_c = 2$$

如果同样的 A 和 B 链形成对称两嵌段共聚物，均相和微相分离态之间的转变在更高的 χ 发生，即

$$(\chi N_A)_c \approx 5 \tag{4.122}$$

嵌段共聚物完整的相图以示意图的形式显示在图 4.29。变量是 A 段的体积分数

$$\phi_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \tag{4.123}$$

和乘积 χN_{AB}，这里 N_{AB}描述总聚合度

$$N_{AB} = N_A + N_B$$

从各种微相分离结构将均匀相分开的转变曲线有类似于高分子混合物两相共存双节线的表现。然而，有一个基本的不同：对于嵌段共聚物，我们处理的是单组分体系而不是二元混合物，因此相态边界曲线与相转变而不是相容性间隙相关。也必须注意到，与混合物的双节线不同，转变线不会告诉我们微相的内部组成。原则上，这些可以是混合态，但内部组成大多接近于纯 A 或 B 态，只在转变线附近是例外。示意图只指出**强分离(strong segregation)**条件 $\chi N_{AB} \gg 0$ 时出现的结构，在那儿只发现球、柱和层状格子。χN_{AB}刚刚大于临界值的**弱分离(weak segregation)**场合更复杂。那里可发现双连续结构，其精细的结构特点决定了相对于三种主要形态的稳定性。

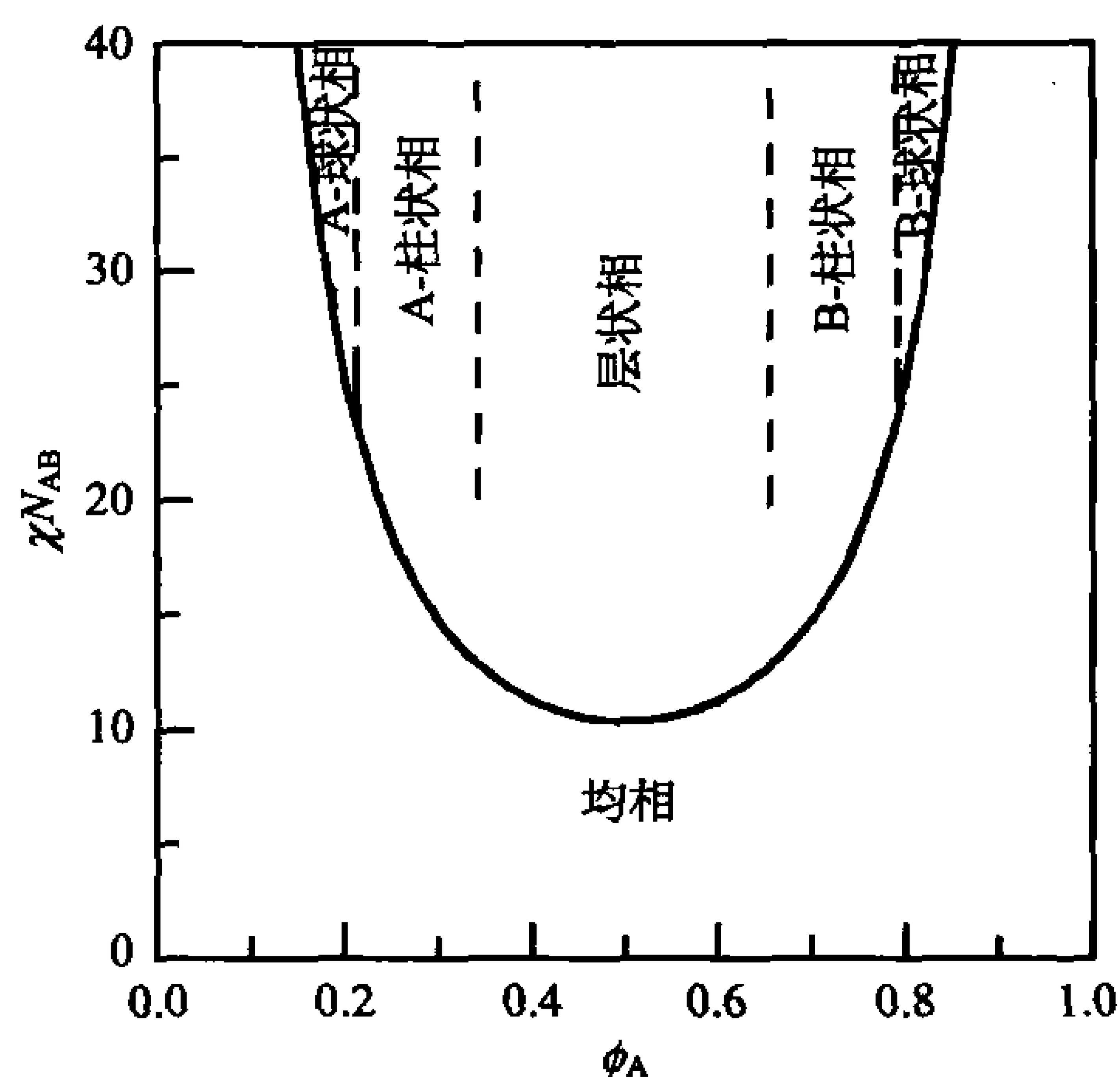


图 4.29　一个两嵌段共聚物相图的示意图，曲线描述均匀相和微相分离态之间的转变点，虚的边界线将有序相态分拆成不同的类型，这里只显示远离相转变线较高 χN_{AB}值区域的结果

4.4.1　层状结构

每一种有序结构代表相应条件下最低吉布斯自由能状态。计算吉布斯自由能并对各种格子与均相进行比较可因此理解相图。另外，这一步骤使得决定结构参

数成为可能。

Meier 和 Helfand 执行了理论分析，在这里全面地展示这一分析是不可能的。为了至少获得这一方法的印象，我们举层状结构作为一个例子讨论平衡条件。主要的结果是一个指数律，其用公式表示了层厚对嵌段聚合度的依赖性。

如果我们考虑伴随从均相到有序层状结构转变的结构变化，会发现导致吉布斯自由能变化的三种贡献：

$$\Delta g_{\mathrm{P}} = \Delta h_{\mathrm{P}} - T\Delta s_{\mathrm{P,if}} - T\Delta s_{\mathrm{P,conf}} \tag{4.124}$$

一种是焓变化，一种是嵌段连接点排列在界面带来的熵变化，另一种是链构象转变带来的熵变化。我们根据一条两嵌段高分子的变量来写出公式。

结构转变的驱动力来自于焓部分。在不利于 AB 相互作用的通常情况下，即 $\chi>0$，相分离可获得焓。我们假定最大获得来自于当我们在均相有链单元的均匀分布和层状相完全的分凝，则每个高分子的焓变 Δh_{P} 由式(4.125)给出，

$$\Delta h_{\mathrm{P}} = -kT\chi N_{\mathrm{AB}}\phi_{\mathrm{A}}(1-\phi_{\mathrm{A}}) + \Delta h_{\mathrm{P,if}} \tag{4.125}$$

第一项直接来自于式(4.24)，第二项 $\Delta h_{\mathrm{P,if}}$代表界面贡献的剩余焓。要看其背景，就要考虑到界面总是保持一个有限的厚度，典型地在 1 到数个纳米的数量级。在这个转变层内，A 和 B 组分保持混合，其导致焓增加正比于 χ 和转变层中的结构单元数。假定转变层厚度为 d_{t}，每个高分子的界面面积为 O_{P}，我们可写出

$$\Delta h_{\mathrm{P,if}} \cong kT\chi\frac{O_{\mathrm{P}}d_{\mathrm{t}}}{V_{\mathrm{c}}} \tag{4.126}$$

V_{c} 是结构单元体积，共同选自 A 和 B 链。

两个熵部分都朝相反方向起作用。首先，有嵌段连接点受限在过渡层导致的熵损失。对于层状相，各相层厚分别为 d_{A} 和 d_{B}，因此有一个长周期

$$d_{\mathrm{AB}} = d_{\mathrm{A}} + d_{\mathrm{B}} \tag{4.127}$$

$\Delta s_{\mathrm{P,if}}$可用统计热力学标准方程来计算：

$$\Delta s_{\mathrm{P,if}} \cong k\ln\frac{d_{\mathrm{t}}}{d_{\mathrm{A}}+d_{\mathrm{B}}} \tag{4.128}$$

第二个熵贡献 $\Delta s_{\mathrm{P,conf}}$，代表链构象变化带来的熵降低。在均相看到的高斯链构象分布在微相分离态不能继续维持。出于空间立体的原因，层状结构的形成必然导致链伸展，从而导致熵损失。作为一个定性的描述，我们采用前面的式(2.93)，得到

$$\Delta s_{\mathrm{P,conf}} \cong -k\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \tag{4.129}$$

这里 R 和 R_0 现分别是层状相和均相中嵌段共聚物的末端距。假定链尺寸与层间距是线性相关的，即

$$R = \beta d_{AB} \tag{4.130}$$

公式转换成

$$\Delta s_{P,conf} \cong -k\beta^2 \left(\frac{d_{AB}}{R_0}\right)^2 \tag{4.131}$$

现在我们可以搜寻平衡态。首先，注意到 O_P 和 d_{AB}是相关的。通过显而易见的公式

$$O_P d_{AB} = N_{AB} V_c \tag{4.132}$$

我们因此只有一个独立的变量，例如 O_P，使用所有以上表达式，我们得到吉布斯自由能的变化

$$\frac{1}{kT}\Delta g_P = -\chi N_{AB}\phi_A(1-\phi_A) + \chi O_P d_t V_c^{-1} + \ln\frac{d_t}{d_{AB}} + \beta^2\left(\frac{d_{AB}}{R_0}\right)^2 \tag{4.133}$$

如果忽略变化缓慢的对数项，我们得到微分

$$\frac{1}{kT}\frac{\mathrm{d}\Delta g_P}{\mathrm{d}O_P} = \chi\frac{d_t}{V_c} - 2\beta^2\frac{N_{AB}^2 V_c^2}{R_0^2}\frac{1}{O_P^3} \tag{4.134}$$

O_P 的平衡值服从

$$O_P^3 \propto 2\frac{V_c^3}{R_0^2 d_t \chi} N_{AB}^2 \tag{4.135}$$

其中

$$R_0^2 \propto V_c^{2/3} N_{AB} \tag{4.136}$$

我们发现

$$O_P^3 \propto \frac{V_c^{7/3}}{d_t \chi} N_{AB} \tag{4.137}$$

d_{AB}代替 O_P 给出了我们所寻求的结果

$$d_{AB}^3 = \frac{N_{AB}^3 V_c^3}{O_P^3} \propto \chi d_t V_c^{2/3} N_{AB}^2 \tag{4.138}$$

这一结果如何与实验相比较？图 4.30 示出从图 4.28 样品得到的数据，确实它们完全一致，双对数图曲线的斜率与预测的指数 2/3 精确相等。

4.4.2　预转变现象

高分子混合物在均匀相的一个特征性质是在其接近相分离点时浓度涨落的增加。在嵌段共聚物均匀相可找到相似的行为。图 4.31 给出第一个例子。该图显示 PS-PI 嵌段共聚物在变化的温度下测得的散射函数。转变到微相分离态的温度处在 85℃附近，正好在作图的温度范围之外。曲线显示一个峰，其强度在温度移向转变点时剧烈增加。

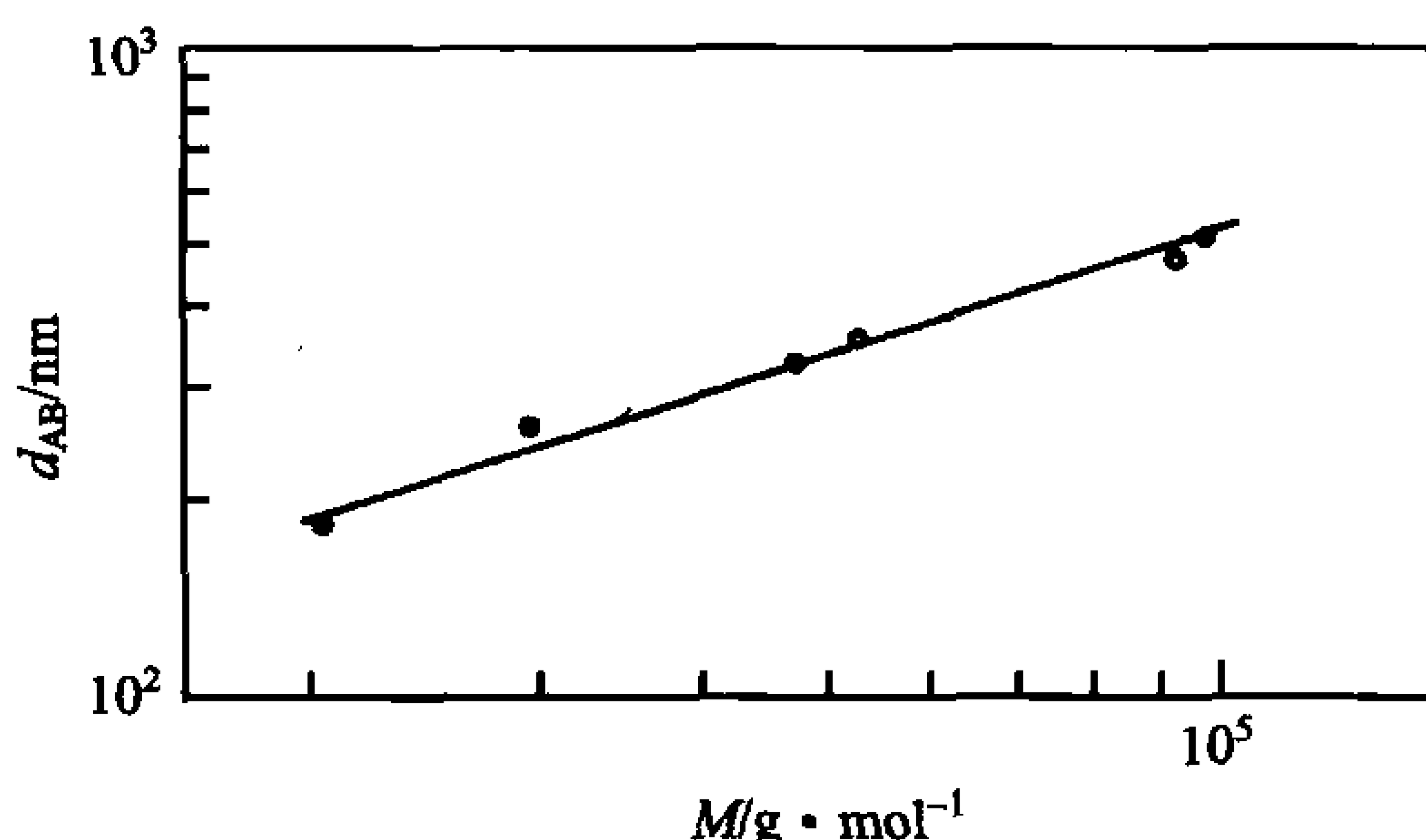


图 4.30 图 4.28 样品的数据,层间距 d_{AB}的摩尔质量依赖性

与高分子混合物共同的特征是强度的增加。然而,我们也看到特征的不同:最大散射强度和最大的增强现可在有限散射矢量 q_{max}而不是 $q=0$ 处看到。由于散射曲线显示波状浓度涨落的平方振幅,观察告诉我们在波矢范围 $|k| \approx q_{max}$浓度涨落总是比在其他位置要大,并在趋近相变时显示特别强的增加。这些观察意味着什么呢?显然,其揭示二级相变所观察到的预转变现象。在那里,趋近转变点总是联系着某种涨落非同寻常的增加。因此,当其不仅在高分子混合物也在嵌段共聚物中出现时,人们也会发现均相的性质与临界体系行为有许多共同之处。

在某个 q_{max}显示最大且当 $q \to 0$ 时也趋于零的散射曲线的普遍形状是可信的,如附录 A3.2 节所解释的,前向散射 $S(q \to 0)$总是与在固定宏观体积内粒子数的涨落相关的。在我们的场合,这既可以指 A 组分也可以指 B 组分,嵌段共聚物中 AB 链之间的严格偶合完全抑制了尺寸大于嵌段共聚物大小的粒子数涨落。散射函数的极限行为 $S(q \to 0)$正反映了这一事实。另一方面,对于较大的 q,嵌段共聚物的散射与由解偶合嵌段组成的相应高分子混合物的散射必然是一致的,因为这里只有 A 和 B 链各自的内部相关性才是重要的。结果,理想链的散射定律 $S(q) \propto 1/q^2$ 再次渐近地显现。因此,可预期从较大的 q 递减下来散射强度会增加,从 $q=0$ 处递增也是如此,两侧的增加一起产生一个峰,处在某一有限的 q_{max}。

散射强度随温度降低而增加反映了嵌段连接点伴随着一些短程分凝而发生聚集的不断增强的倾向。只要这一倾向还不太强,这一现象就可能出现而不影响链构象,即链仍可保持高斯链性质。如果采纳这个观点,散射函数就可清晰地被计算。Leibler 和其他一些人推导出每个结构单元的散射函数 S_c 为以下表达式:

$$\frac{1}{S_c(q)} = \frac{1}{S_c^0(q)} - 2\chi \tag{4.139}$$

其中 $S_c^0(q)$,即无热场合的散射函数,由

$$S_c^0(q) N_{AB} S_D(R_0^2 q^2) = \phi(1-\phi) N_A N_B S_D(R_A^2 q^2) S_D(R_B^2 q^2)$$

$$-\frac{1}{4}[N_{AB}S_D(R_0^2q^2)-\phi N_AS_D(R_A^2q^2)$$
$$-(1-\phi)N_BS_D(R_B^2q^2)]^2 \tag{4.140}$$

给出，R_0^2 标记嵌段共聚物的均方末端距，即

$$R_0^2=R_A^2+R_B^2 \tag{4.141}$$

对于 χ 的影响，式(4.139)等同于式(4.91)。确实，两个方程的物理背景是相似的，其通过无规相近似(RPA)的应用以同等方式获得，有兴趣的读者可在附录 A.4.1 节找到推导。

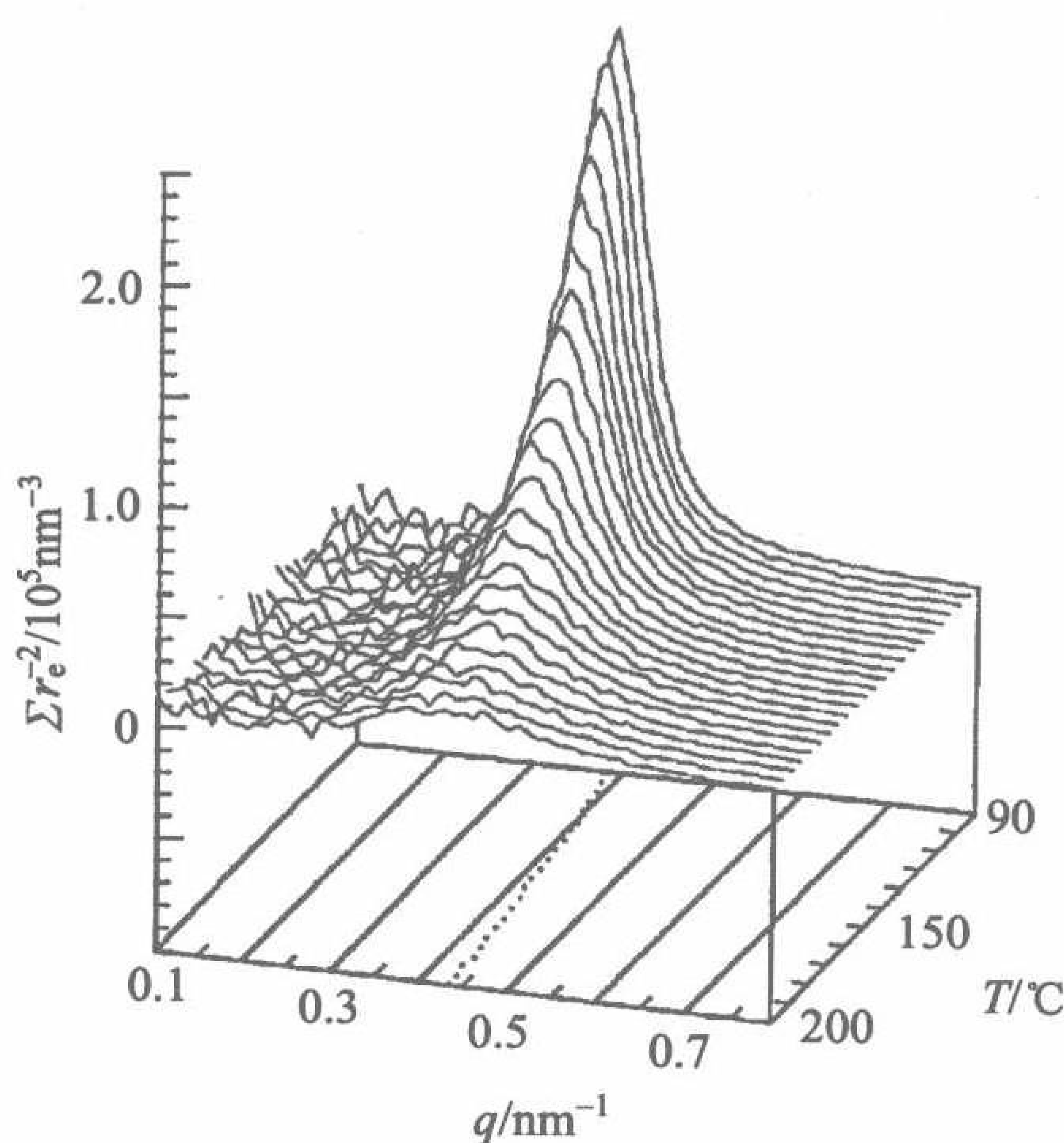


图 4.31　PS-PI 嵌段共聚物($M=1.64\times10^4\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，$\phi$(PS)＝0.22)均相测得的 SAXS 曲线，基础部分的点虚线指出峰位置的温度依赖性[31]

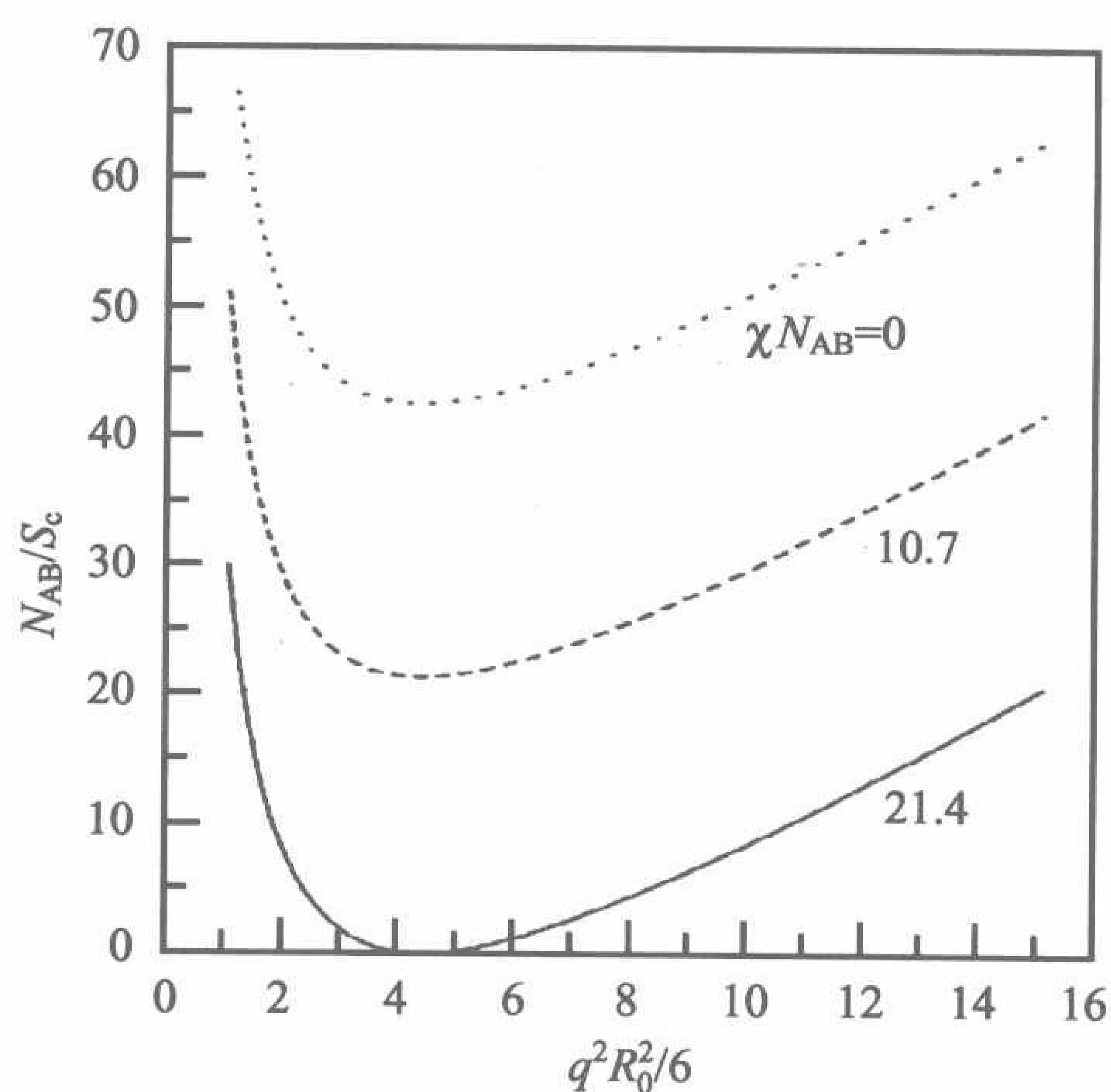


图 4.32　嵌段共聚物 $\phi=0.22$ 的理论散射函数，由指定 χN_{AB} 值计算而得

重要的是，式(4.139)直接地描述了 χ 的效应。如果对散射函数的倒数作图就可一目了然，此时，χ 的变化只导致曲线的平行移动。图 4.32 示出对应于图 4.31 的样品进行模型计算的结果，即对应于聚苯乙烯段体积分数为 $\phi=0.22$ 的嵌段共聚物。曲线由所指示的乘积 χN_{AB} 值得到。

显然，计算正确地反映了主要特点：其在某个 q_{max} 产生峰，强度随 χ 增加(即温度降低)而增大。重要的结果出现在 $\chi N_{AB}=21.4$。在此值，我们发现峰位置处发散的散射强度，$S(q_{max})\to\infty$。这正好是临界点的特征。这样我们实现了由 RPA 方程所描述的具有从均相到有序相的连续通道的临界转变。在处理临界现象时，看有序参数总是重要的。这里它有特定的本质。根据观察，其与浓度波的振幅相

联系，$|k|=q_{max}$。

对于 $\phi=0.22$，在 $\chi N_{AB}=21.4$ 达到体系的临界点。在 RPA 结果的辅助下[式(4.140)]，我们可计算所有 ϕ 的临界值。特别的，对于对称嵌段共聚物，可得到

$$\chi N_{AB} = 10.4$$

这是式(4.122)提及的最低可能值。在高分子混合物中，$S(q=0)$ 显著发散的点在相图中构成的曲线被称为旋节线。对嵌段共聚物可使用相同的标记，并以同样的方式从均相测得的散射数据线性外推确定此曲线。我们再次标记旋节线为 $T_{sp}(\phi)$。

考虑所有这些发现，我们至少对联系最低转变温度的临界组成的嵌段共聚物可推测微相分离将以严格意义上的临界相转变发生。实际上，穿过相转变的实验显示这不是真实的，也指出了 RPA 处理的其他局限性。图 4.33 显示 PS-PI 嵌段共聚物在临界组成[ϕ(PS)＝0.44]附近穿过转变点的温度得到的散射曲线。正如我们可看到的，转变不是连续出现直到最终而是联系到两个 Bragg 反射的突然出现。此后，尽管总体行为由临界行为典型的浓度涨落稳定增长所操控，最终有一个不连续的步骤将这一转变转化为一个**弱一级(weakly first order)**相变。

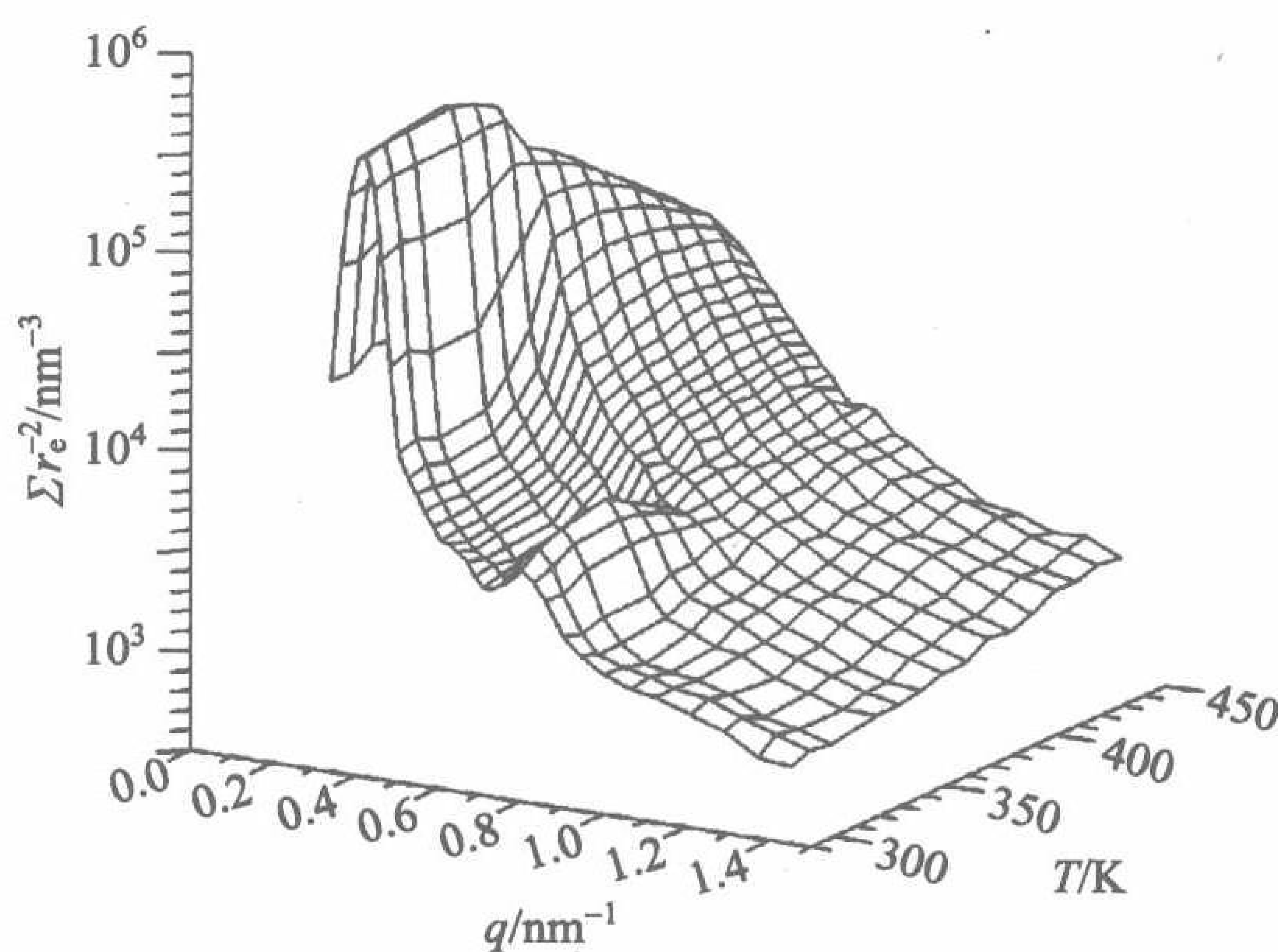


图 4.33　嵌段共聚物 PS-PI[ϕ(PS)＝0.44，$M=1.64\times10^4$ g · mol^{-1}]在微相分离的温度范围内测得的 SAXS 曲线，转变出现在 $T_t=362$K。数据来自于 Stühn 等[32]

在 RPA 公式中还存在另一个弱点。作为一个基本的假定，其意味着均相中的链维持高斯链统计性质直到转变点。可现实是不同的，这并不奇怪：出于导致微相分离态特殊的指数律式(4.138)同样的立体原因，连接点聚集的增长倾向也必然导致链的伸展。这一倾向由图 4.33 所示的数据所显示，甚至更清晰地被图 4.31 所示的结果所显示。在这两种情形下 q_{max} 随着温度的降低移向较小值，指示链的伸展。

转变的细节是有趣的。图 4.34 显示峰强度倒数 $\Gamma^{-1}(q_{max})$ 的温度依赖性。

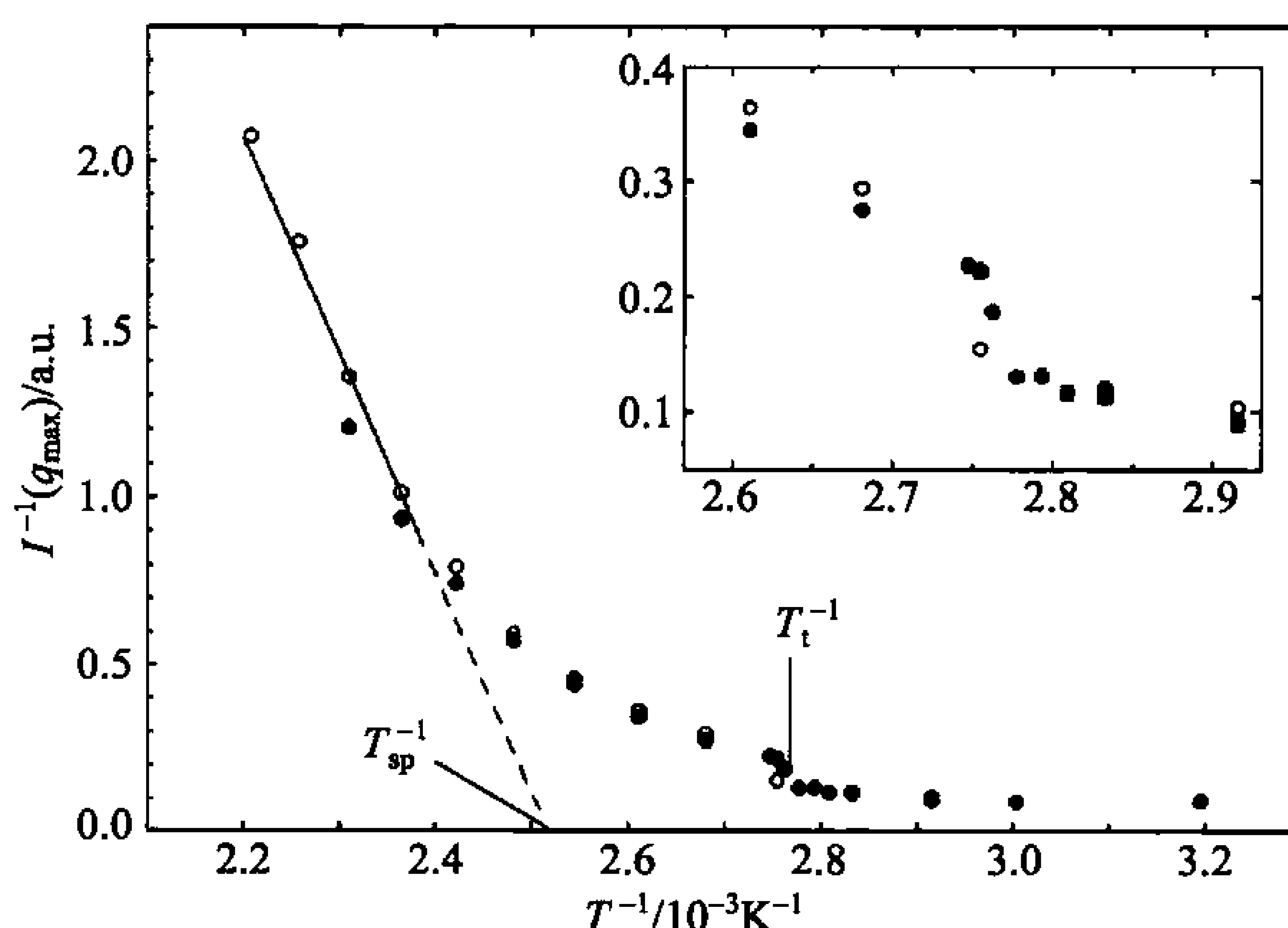


图 4.34　图 4.33 显示的测量：散射峰强度倒数的温度依赖性。
显示对 RPA 预测的偏离，线性外延决定了旋节线温度

式(4.139)预测依赖性

$$S(q_{max})^{-1} \propto \chi_{sp} - \chi \tag{4.142}$$

或者，假定一个 $\chi \propto 1/T$(式 4.22)的纯焓贡献，

$$S(q_{max})^{-1} \propto T_{sp}^{-1} - T^{-1} \tag{4.143}$$

然而，所发现的是不同的。我们看到数据只有在温度进一步远离转变点时才服从线性定律，然后，偏离朝向更高的值。转变被滞后，直到达到旋节点以下 35K 温度还不发生。根据在这里我们不能进一步加以阐述的理论解释，这一现象是由于吉布斯自由能的降低。其是由涨落的暂时短程有序所引起的。短程有序意味着局部分凝，导致 AB 接触数的降低，因而降低了吉布斯自由能。我们在前面讨论低摩尔质量混合物的计算机模拟所观察到的能量降低的原因时已遇到这一效应。要记得此效应只存在于足够低的摩尔质量，因为对高摩尔质量短程有序变得不可能。同样的前提也存在于嵌段共聚物，这也可由理论来描述。

对于微相分离态形成 bcc 球状相格子的非对称嵌段共聚物 $\phi_A \ll \phi_B$，这种短程有序甚至更加显著。在 T_{sp} 和 T_t 之间受涨落影响的温度范围甚至更大。这里短程有序很清晰地显示在散射曲线中。图 4.35(b)作为一个例子显示 PS-PI 嵌段共聚物[ϕ(PS)=0.11]在 T=413K(T_{sp}=450K，T_t=393K)得到的散射曲线，与 T_{sp} 以上分别在均相(a)和微相分离态(c)测得的散射曲线作比较。曲线(c)显示 bcc 格子的 Bragg 反射，(a)中的数据点完全被 RPA 方程所复制。有趣的是，(b)中的数据点被液态有序的硬球散射计算的曲线很好地代表，画过数据点的连续曲线由

处理这种液体的 Perkus-Yevick 理论来得到。这样，这一嵌段共聚物在冷却过程中的有序经历了两个步骤。开始时，球状畴形成然后放在格子中的位置上，第二步发生在当排斥相互作用达到一个临界值时。

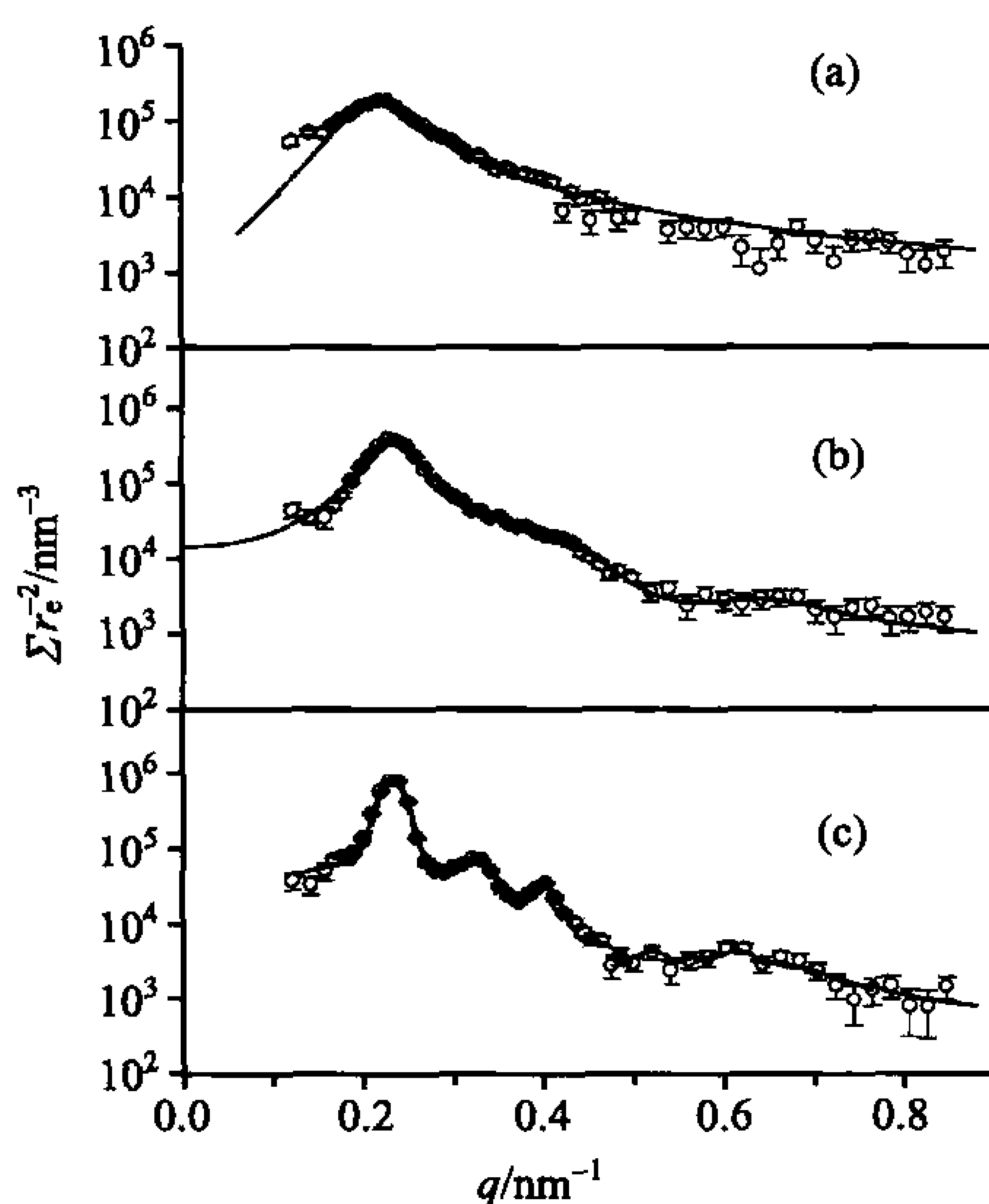


图 4.35 嵌段共聚物 PS-PI[ϕ(PS)＝0.11]：(a)均匀无序相的散射曲线(T＝458K)；(b)球状畴之间液态有序的状态和(c)bcc 有序态(T＝318K)。连续线是对不同有序状态结构模型的拟合。来自 Schwab 和 Stühn[33]

进一步阅读

K. Binder: Spinodal Decomposition in P. Haasen (Ed.): *Material Science and Technology Vol. 5 Phase Transitions in Materials*, VCH Publishers, 1991

P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953

P.-G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979

I. Goodman: *Developments in Block Copolymers Vol. 1*, Applied Science Publishers, 1982

I. Goodman: *Developments in Block Copolymers Vol. 2*, Applied Science Publishers, 1985

I. Hamley: *Block Copolymers*, Oxford University Press, 1999

T. Hashimoto: *Structure Formation in Polymer Systems by Spinodal Decomposition* in R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, S. Inoue (Eds.): Current Topics in Polymer Science Vol. 2, Hanser, 1987

D. R. Paul, S. Newman (Eds.): *Polymer Blends*, *Vols. 1 and 2*, Academic Press, 1978

第 5 章　高分子的半晶状态

初看起来高分子链要搭建成晶体似乎很成问题，但是稍微仔细想想就会明白结晶是如何完成的。其实，三维周期性结构可以这样得到：所有的高分子链均选择同一种螺旋构象，所有螺旋轴平行取向，然后高分子链从侧面相互规整堆砌起来。所有具有线型构造和规整链序列结构的高分子均适用于这种模式。因此，我们可以断定高分子有能力发生结晶。正如我们将要看到的，它们确实组成了晶体，但是晶体却以一种特别的方式出现。

先来看看像齐聚物这样简单但相关的体系中所发生的结晶行为，对我们理解高分子结晶的特殊性会有帮助。**齐聚物(oligomers)**是低相对分子质量的链状分子，典型的例子如正烷烃(*n*-alkanes)C_nH_{2n+2}或全氟正烷烃(perfluoro-*n*-alkanes)C_nF_{2n+2}。齐聚物可以有高度均一的相对分子质量，这不同于高分子总有一定宽度的相对分子质量分布。齐聚物很容易结晶，并且各种化合物的晶体结构已经由 X 射线晶相分析的标准方法来测定。结果表明各种各样的晶体中存在着共同的结构规律。如图 5.1 的示意图所示，晶体由**层状结构(stacked layer)**堆砌而成，每一层由均一螺旋构象的链状分子组装而成，分子链的末端则聚集在一起构成**界面(interphase)**。齐聚物分子就像普通的高分子链那样在熔体中取线团状构象。为了组成晶体，这些链不得不伸展，相互拆开，然后以螺旋构象的形式附着在生长着的晶体侧表面上。

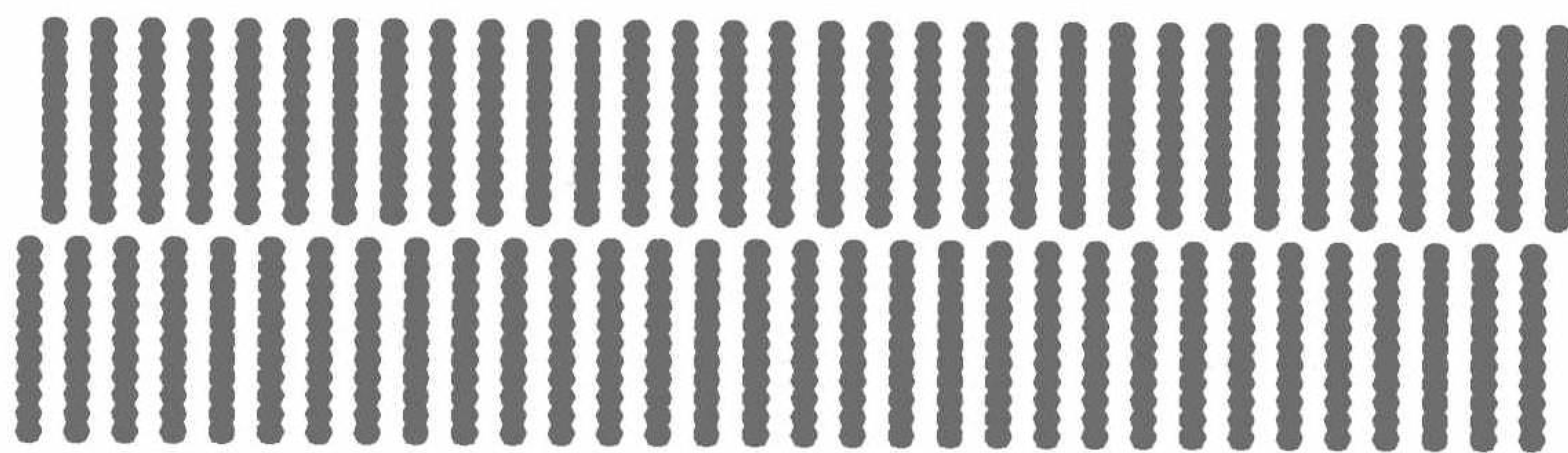


图 5.1　齐聚物晶体的结构示意图，图中只显示两层结构

这种晶体的构造原理可以移植到高分子上吗？首先，如果我们有很窄的相对分子质量分布的级份，就没有理由否定这种可能性。对于一个均一相对分子质量的高分子，完全伸展的链其末端聚集成平板状界面而构成同样的晶体，这在原理上是可行的。这样的晶体同样代表着最低自由能的平衡态。然而会在这时出现一个严重的问题，该问题与非真实的均一相对分子质量假定并不直接相关：线团状的相

互穿插的大分子不可能由熔体直接进入这种理想的结晶态。由于特别高的熵活化位垒,大分子之间彻底的解缠结需要特别长的时间。代之而发生的是什么过程呢?高分子体系对结晶条件的反应是,当熔体冷却到平衡熔点以下时产生只有部分结晶的结构。可以观察到层状晶粒由无序区域分隔开来,形成**片层状两相结构(lamella two phase structure)**。想想控制齐聚物结晶的原理,对这种晶粒组成的层状结构就不会感到惊奇。在那里,链末端不能进入单层晶粒,所以自然地被处理成晶粒界面。类似地,高分子结晶需要处理并消除熔体中存在的链缠结,因为在有限的时间里大部分的链缠结不能被及时地解开并消除。从这一角度看,我们可以把可结晶高分子体系中形成两相结构的基本原理描述成一个**分离过程(separation process)**:结晶发生之前首先存在一个脱溶过程,那部分可以伸展并加入到生长着的晶体中去的链序列与链缠结部分相互分离,后者只能被去除并迁移到**无定形区(amorphous regions)**去。可以肯定地说,链的非晶部分不仅仅由链缠结构成,它还包括链末端、不同化学组成如共聚单元和短链支化或者阻碍形成规则螺旋结构的立构缺陷。它们均富集在**部分结晶(partial crystalline)**或**半晶(semicrystalline)**高分子的无定形部分。

在上一章,我们讨论了液态高分子体系。这些液态体系是平衡热力学定律所选择的特定状态。控制结晶过程中结构形成的规则却不同于此。特别值得注意的是:在这里结构的形成受**动力学因素(kinetic criteria)**控制,而不是受平衡热力学控制。这是什么意思呢?确实,在这里我们遇到一个新的判据:在特定温度下发展起来的结构具有**最大的发展速率(maximum rate of development)**,而不是最低的自由能。结果,处理高分子的结晶问题就需要考虑相转变的途径和动力学。热力学仍然需要用来描述驱动力,但现在其只构成问题的一个侧面;时间和效率才起决定性作用。

5.1 结构的表征

在动力学控制下,部分结晶的样品结构总是受加工过程的强烈影响,并表现出对热历史如结晶温度、时间和冷却速率等的记忆效应。结构分析首先需要实验来表征随时间演化的结构。在这一节,我们将讨论一些已经广泛应用的技术及其主要观测结果。

5.1.1 形态元素

半晶高分子在不同空间尺度上表现出不同的特征性质。随着**偏光显微镜(polarizing optical microscope)**图像分辨率由低到高,我们先着手讨论微米到毫米量级的形态基元。图 5.2 给出一个典型的例子,聚 L-乳酸(PLLA)样品从熔体冷却

到发生结晶温度时所得到的光学显微图像。我们可以看到所谓**球晶(Spherulites)**的球状物体出现在视场的某个地方，然后逐渐长大。相应地，这个结晶过程被描述为球晶的**成核和生长(nucleation and growth)**两个阶段。可以观察到球晶在相互碰撞之前通常以恒定的速率长大。对于两个在同一时刻成核的球晶，相互接触的界面是平的；而不同时刻成核，接触面则是弯曲的。最终相互碰撞终止的球晶充满全部空间。它们的最终尺寸取决于成核密度，并可在几百纳米到几厘米的巨大范围内变化。

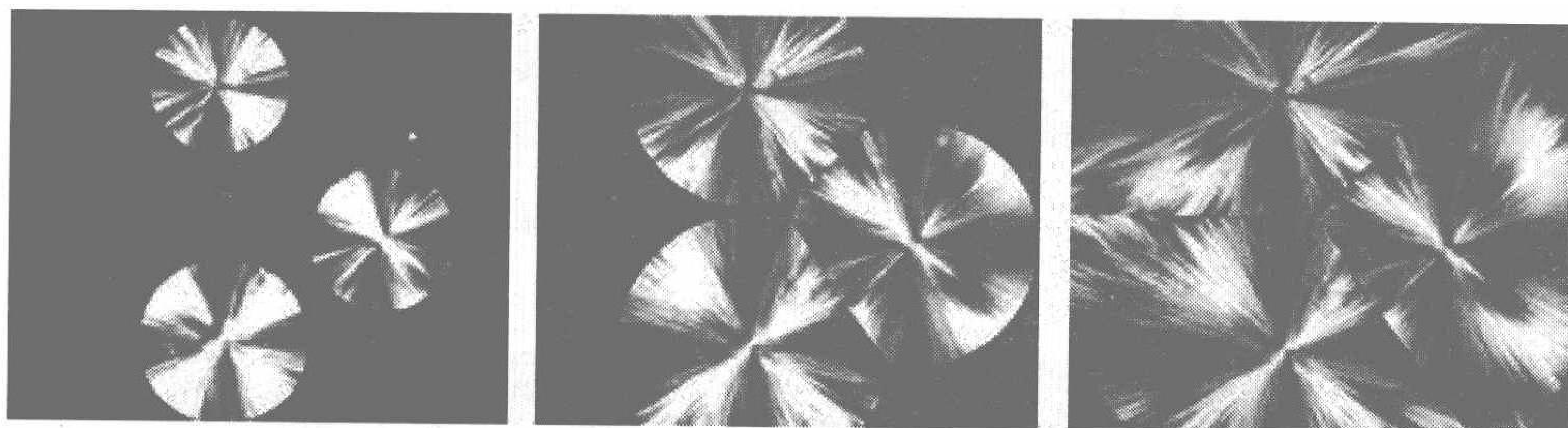


图 5.2　在光学显微镜下观察到的聚 L-乳酸结晶过程中生长着的球晶(偏光，正交消光)。(T. Y. Cho, FMF, Universität Freiburg, 2006)

球晶是光学各向异性的物体。如图 5.2 所示，许多场合下人们在正交偏光之间只看到**马耳他十字消光(Maltese cross)**。马耳他十字消光的出现表明光率体的一种如图 5.3 所示的特殊有序排列。光率体取向的系统变化是球晶的基本性质。如图中所标示的，在每一点光率体的一个轴总是沿着半径矢量。双折射的产生原因是显而易见的，其来自晶粒中伸展的高分子链的各向异性。也就是说，晶粒中的链要么平行要么垂直于球晶的半径而取向。事实上，根据双折射的符号进一步考察就会发现链取向总是垂直于半径矢量。

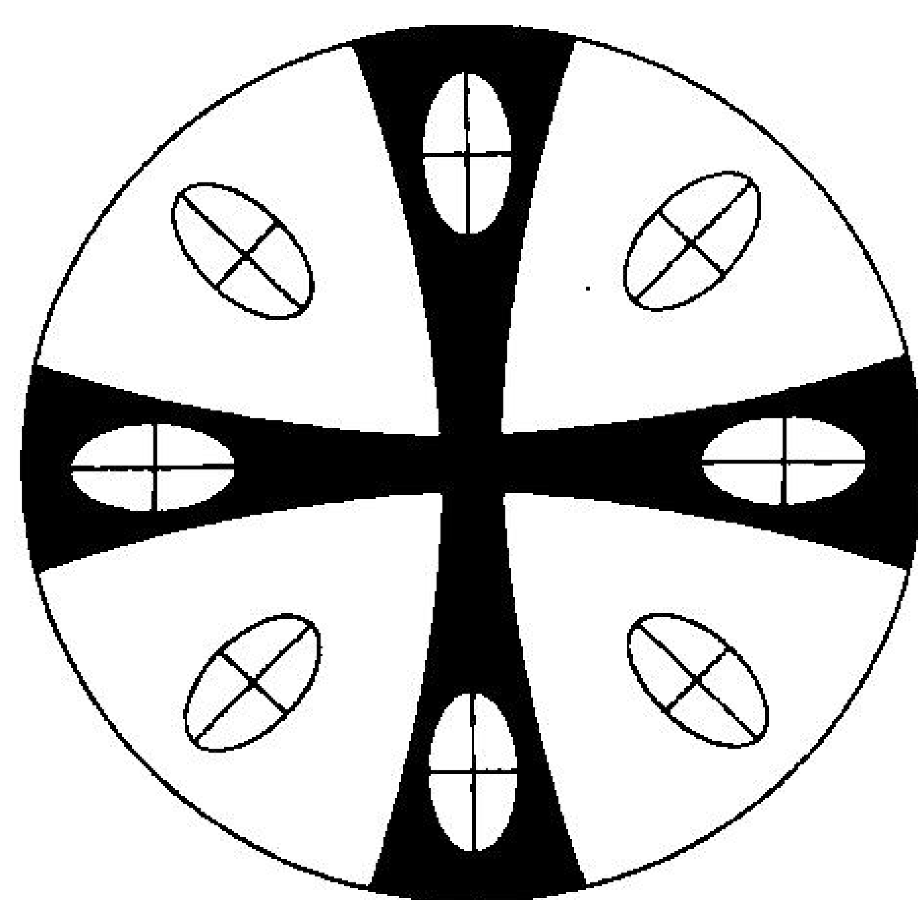


图 5.3　光率体在球晶中的有序排列及其在正交偏光之间所产生的马耳他十字消光图案。马耳他十字的取向与起偏镜和检偏镜中的偏光方向一致

光学观测不能解析结晶-无定形结构。观测晶粒细节需要采用 10～100nm 尺度的分析方法。**电子显微镜(electron microscopy，EM)**和**原子力显微镜(atomic force microscopy，AFM)**就特别适用于此。图 5.4 就是部分结晶聚乙烯表面的例子。它是电镜下采用表面碳膜复型技术复制出来的。表面图像就像有许多台阶的地貌。这显然是对成堆的 10nm 尺度厚的侧向铺展且稍微弯曲的片晶加以切割所致。

图 5.5 是另一个例子，聚 L-乳酸结晶样品表面的 AFM 照片。在扫描中使用

敲击技术(tapping technique)，颤动的 AFM 针尖就可探测到局部表面的黏弹性质的变化。从图中可以清晰地看到平躺着的片层状晶粒相互堆砌起来的弯曲的边缘。

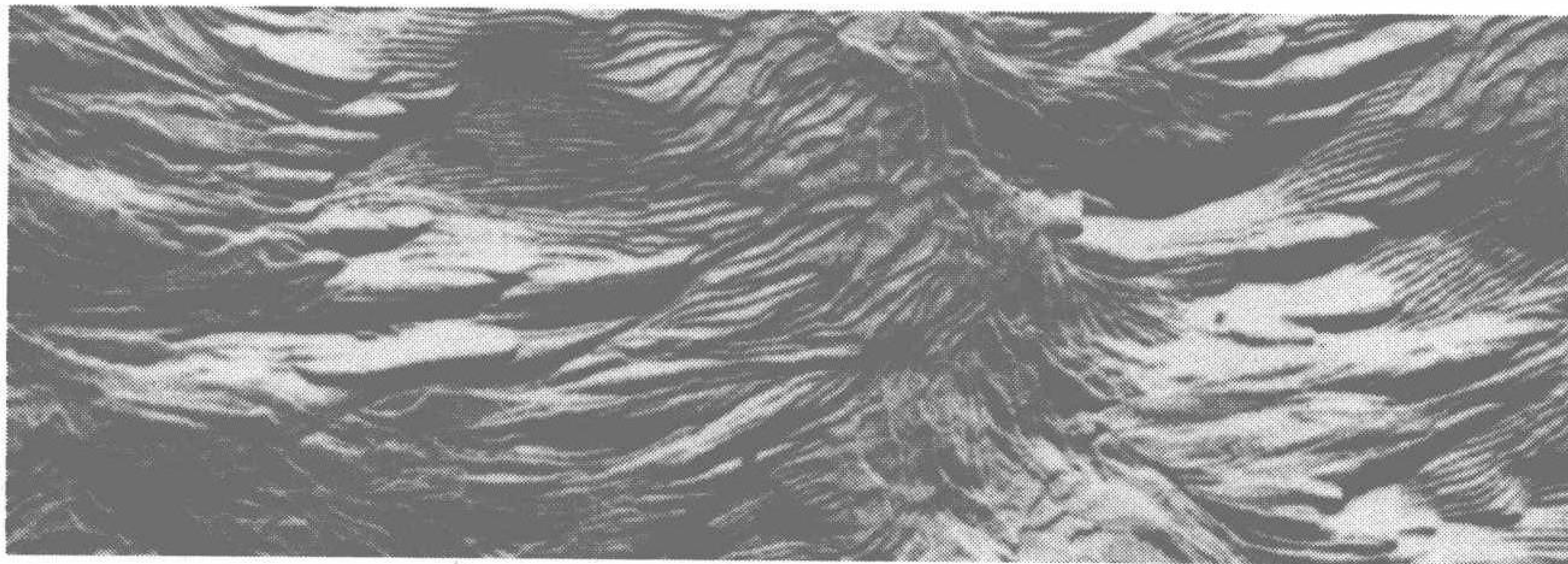


图 5.4　聚乙烯表面碳膜复型的电镜照片。图片由 Eppe 和 Fischer 得到[34]

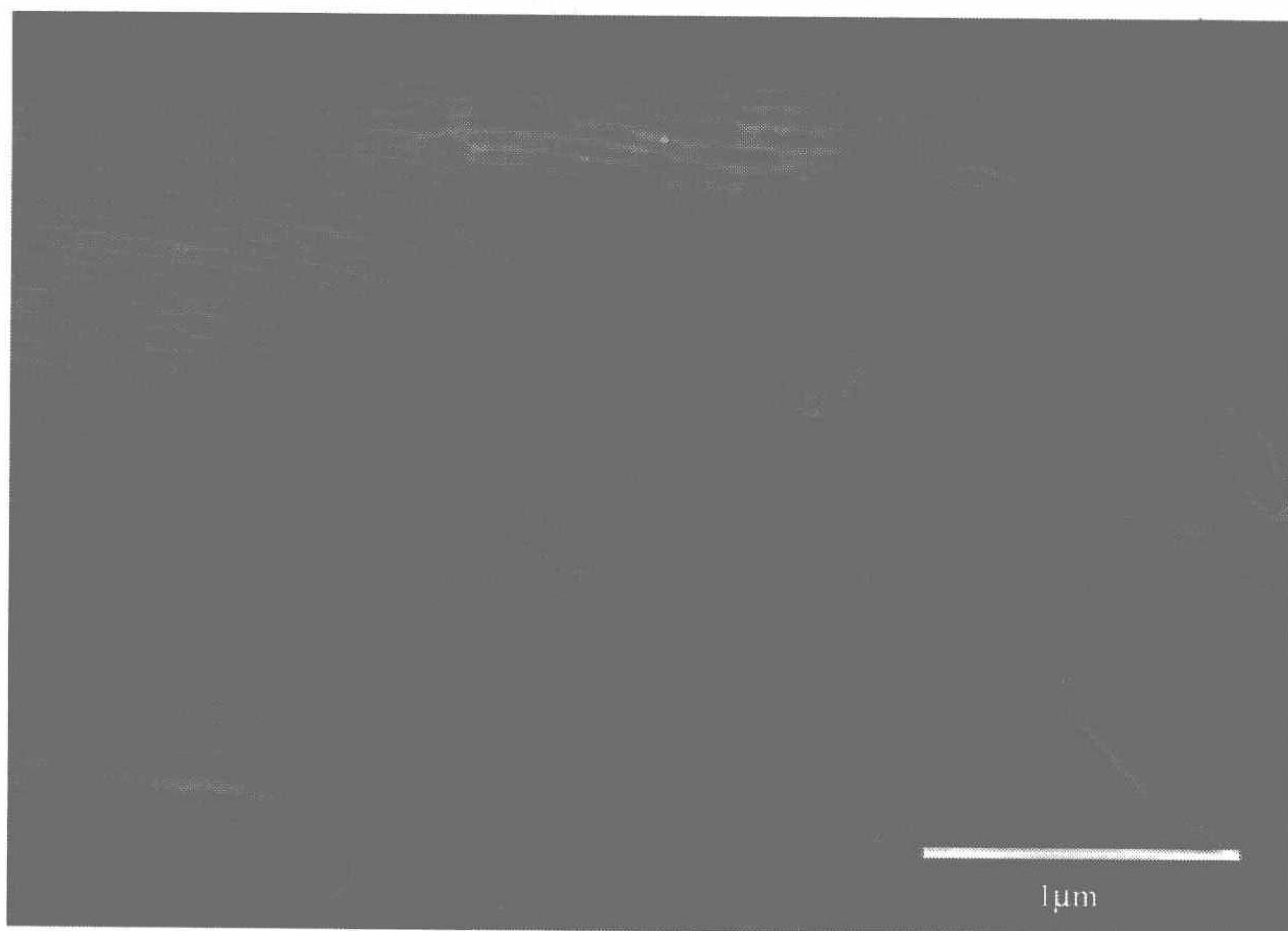


图 5.5　聚 L-乳酸样品表面的 AFM 敲击模式照片
(T. Y. Cho，FMF，Universität Freiburg，2006)

对蚀刻样品的超薄切片的电镜观察可以进一步了解片晶堆砌的内部结构。图 5.6 是聚乙烯被四氧化锇蚀刻后的典型图片。蚀刻剂被晶粒拒斥，只能进入无序区。无定形区含锇量高，对电子束吸收强，在图中偏暗，结晶区则偏亮，所以图中白线条对应层状聚乙烯晶粒，它被较暗的无定形区分隔开来。更准确地说，被观察到的晶粒取向碰巧与切割面垂直，所以电子束穿过时较少被吸收。所显示的三张

图很典型,证明了半晶高分子形态的基本结构原理:由层状晶粒间杂无定形区构成两相结构。



图 5.6　四氧化锇蚀刻的聚乙烯样品的超薄切片。电镜图由 Kanig 得到[35]

如果我们同时考虑这两点,即在 10nm 尺度主要是片层状结构,而在微米尺度则是各向同性的球晶,二者是如何相互耦合的。图 5.7 显示这是如何完成的,即片晶是如何堆砌起来支撑并填满整个球晶空间的。左侧是等规聚苯乙烯(iPS)球晶中心早期发展的电镜图。多层层状结构聚集起来组成叶片状的中心。进一步生长产生更多层,最终建立稳定的球形生长表面。图 5.7 的右侧图显示生长必须遵循的原理:为了保证球晶增加的表面填满片晶,片晶生长时必须发生**分枝**(**branching**)和**分叉**(**splaying**)。在成熟的球晶内部晶粒的取向分布,即内部**织态**(**texture**),基本上可以确定如下:片晶从中央叶片状区域发展出来,保持表面法向总是垂直于半径矢量。从球晶的双折射性质可以推测出结晶链的取向也是如此。链取向与片晶的表面法向不必一致。但相交的角度一般较小。

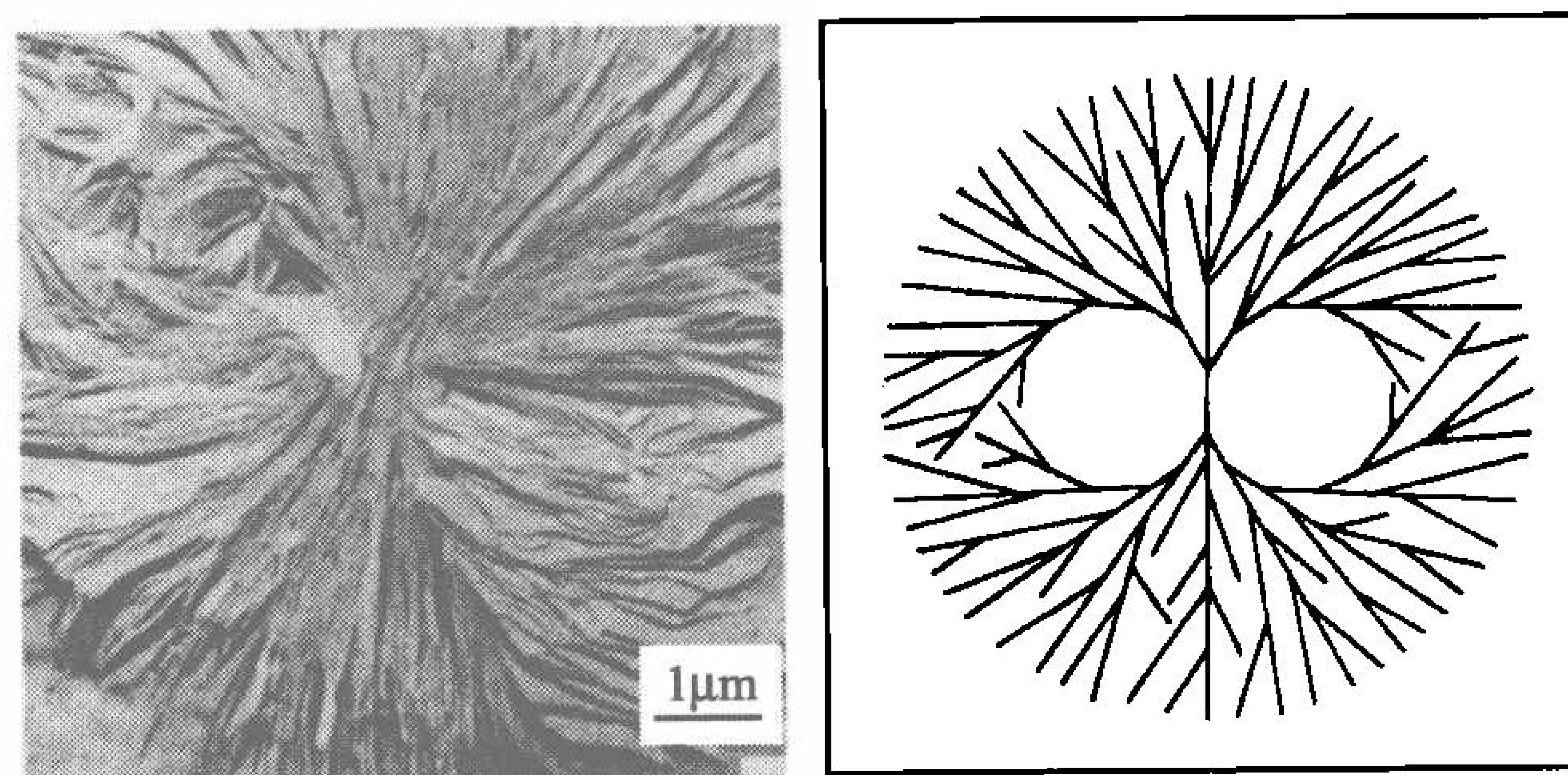


图 5.7　等规聚苯乙烯球晶生长早期观察到的叶片状中心部位,电镜图片由 Vaughan 和 Bassett 得到[36](左);在完全生长的球晶中分枝和分叉示意图(右)

人们常常观察到**环带球晶**(**banded spherulites**)。图 5.8 就是这样一个例子。还是聚乙烯样品,如左侧的光学显微镜所示,除了马耳他十字,还可以看到周期性

环状消光。这表明链取向和片层法向在垂直于半径矢量的同时，还规则旋转。这由电镜研究证实，例如图 5.8 右侧图所示。两张图都告诉我们在微米尺度上晶粒是扭曲的，并表现出严格的周期性。令人惊奇的是这种织态结构在整个球晶中的一致性：所有晶粒的取向都是确定的，因而彼此是密切相关的。

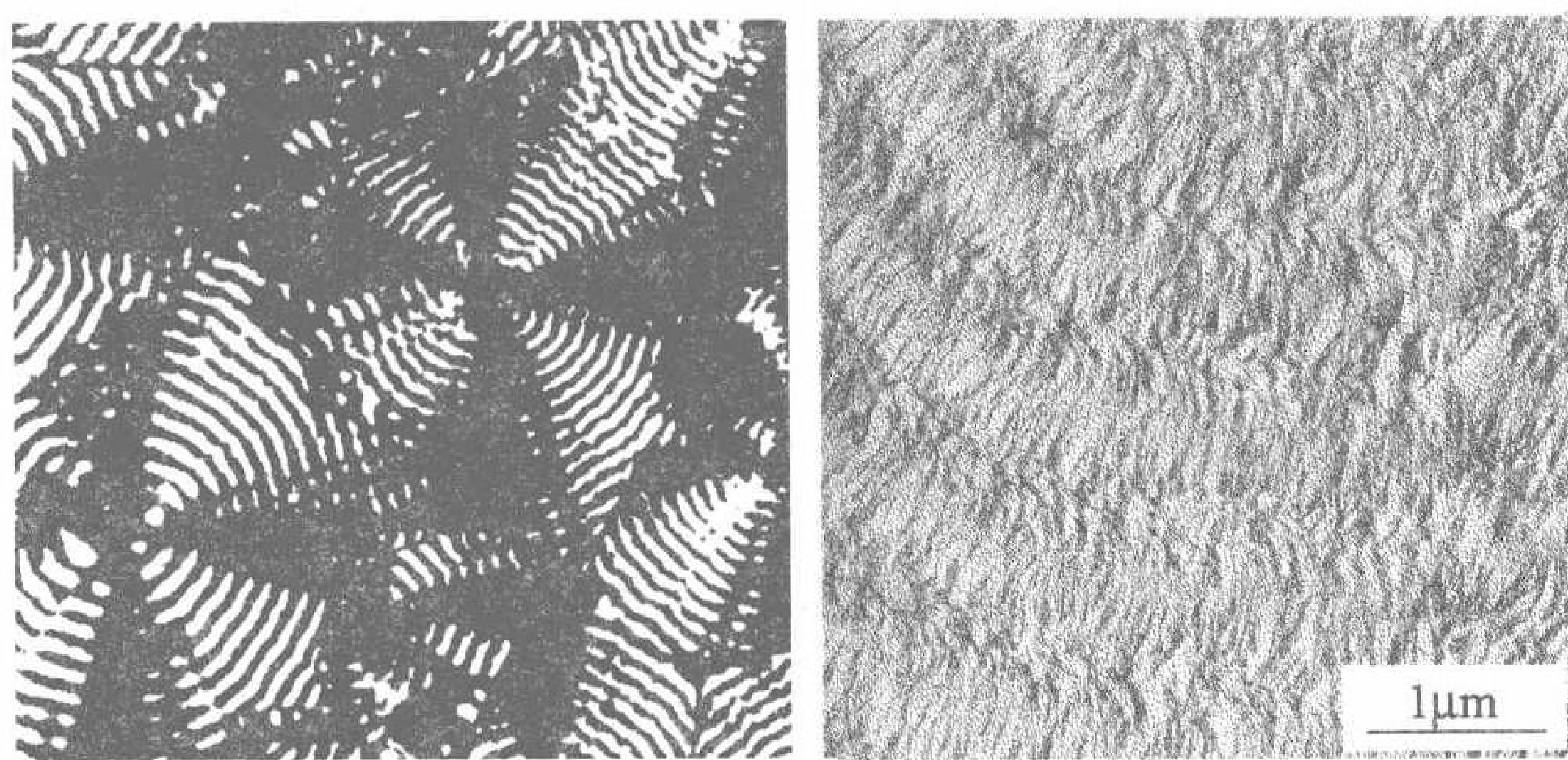


图 5.8　聚乙烯环带状球晶，光学显微镜显示规则的同心圆（正交偏光，左）；球晶横切面的电镜照片（由 Vaughan 和 Bassett 得到[36]，右）

片晶内部有**颗粒状亚结构（granular substructure）**，证据可从广角 X 射线散射（WAXS）图案中 hk0 Bragg 衍射峰宽度得到。该测量给出了沿着相应晶面法向方向上相干长度的倒数[见式(5.23)]。高分子的衍射峰比小分子晶体宽得多，通常对应只有几到几十纳米的相干长度。这样小的相干长度可认为是组成片晶的小晶块的尺度。当蚀刻剂穿透到小晶块的边界区，在电镜下就可以直接看到它们。图 5.9 是从聚乙烯样品中得到的电镜照片（低密度聚乙烯，LDPE），其中的颗粒结构是显而易见的。可以看到，小晶块的尺寸与晶粒厚度相当。也有例子表明在 AFM 敲击模式图片中可看到颗粒亚结构。图 5.10 的例子是从等规聚丙烯样品中得到的。

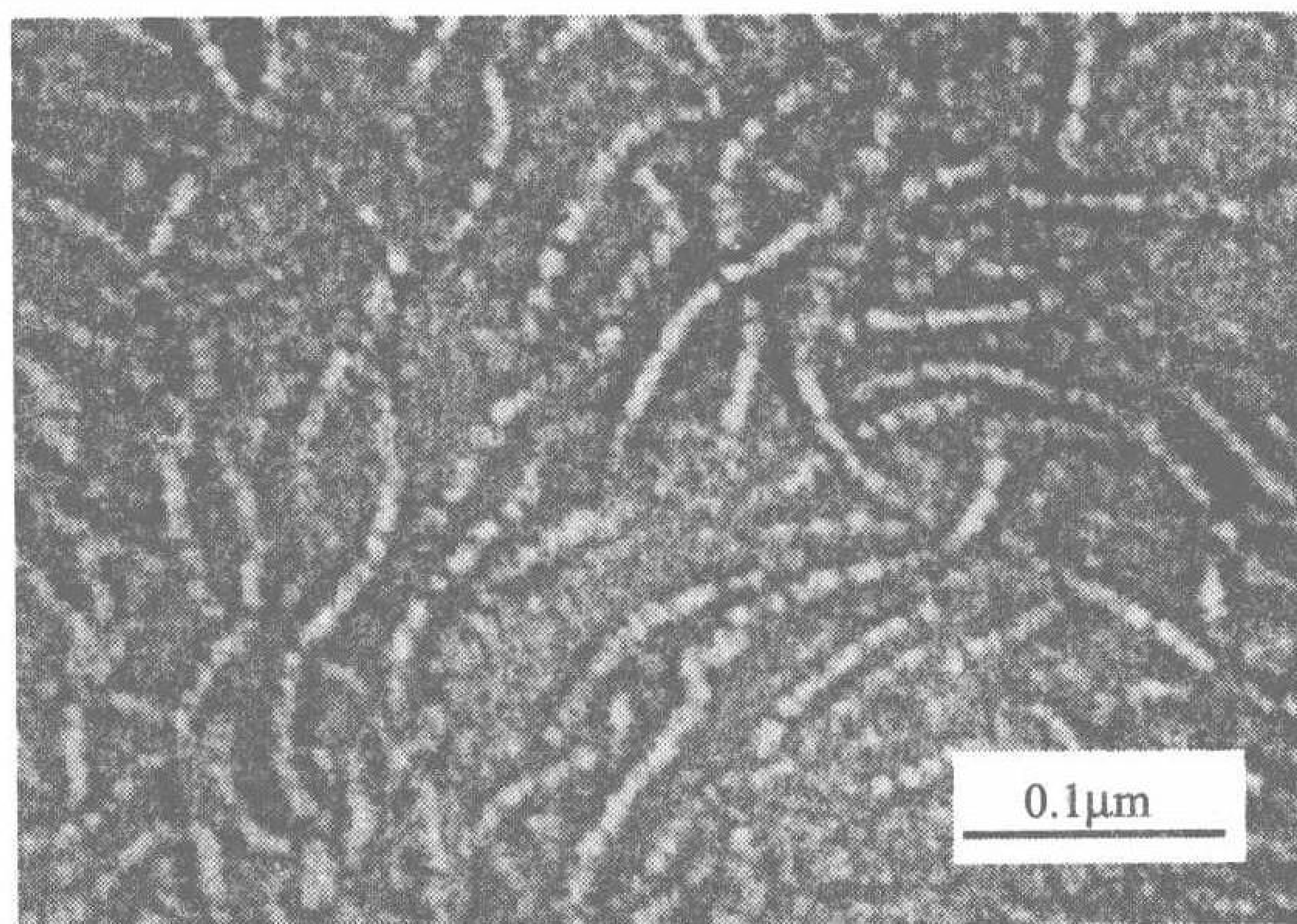


图 5.9　低密度聚乙烯样品结晶度 $\phi_c \approx 0.5$，由 Michler[37] 得到的蚀刻超薄切片的电镜照片，显示晶粒由马赛克小晶块构成

小晶块亚结构是我们理解半晶高分子的变形性质的基础。一个主要的屈服机理是小晶块在屈服点以协作的方式相互滑移。(见节 10.1 中图 10.13 和图 10.14)。小晶块滑移所提供的多重自由度使半晶高分子应变控制的变形性质相对简单。如果片晶内部刚硬的话则会表现出有相当不同甚至更为复杂的变形行为。

从晶体到周围熔体的转变过程中链构象及其堆砌是如何变化的?图 5.11 所示是已知的**插线板模型(switchboard model)**的观点。当晶体生长时,缠结迁移到表面,部分链回到晶体中形成环带。在文献中这样的界面被称为晶体的**折叠表面(fold surface)**,因为可以预料其包含大量尖锐的折叠链端。这些折叠可以有效地减少**链通量(chain flux)**,即片晶表面单位面积穿过的链数。这是由于链从晶体这一侧总是垂直穿过折叠表面,而在熔体那一侧多为弯曲倾斜的,熔体一侧的链通量必然减少*。计算机模拟显示这减少不会突然发生,而是有一个过渡区。

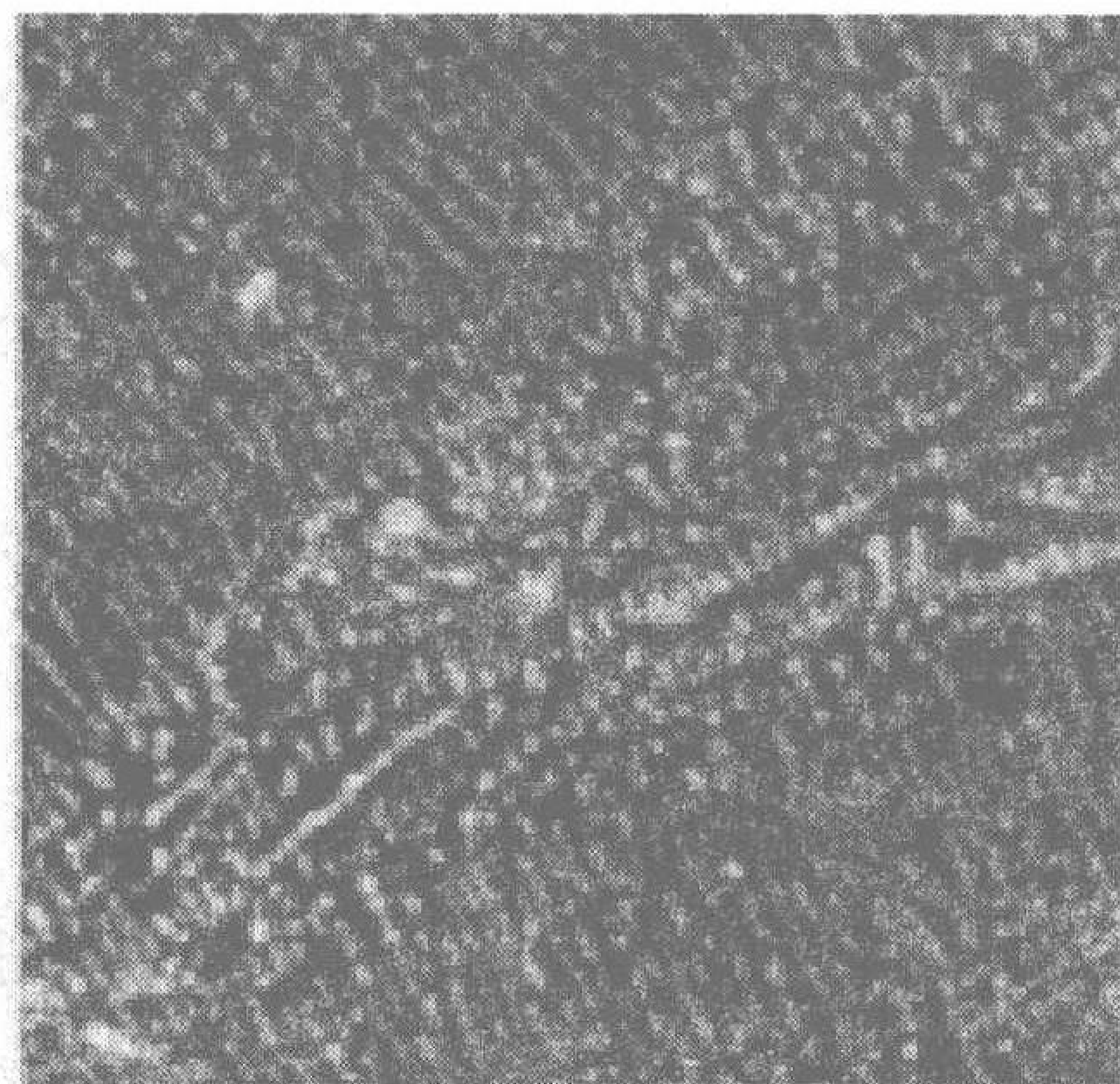


图 5.10 等规聚丙烯样品:AFM 敲击模式图显示 Edge-on 取向片晶的颗粒亚结构(1μm 尺度)。来自 Magonov 等[38]

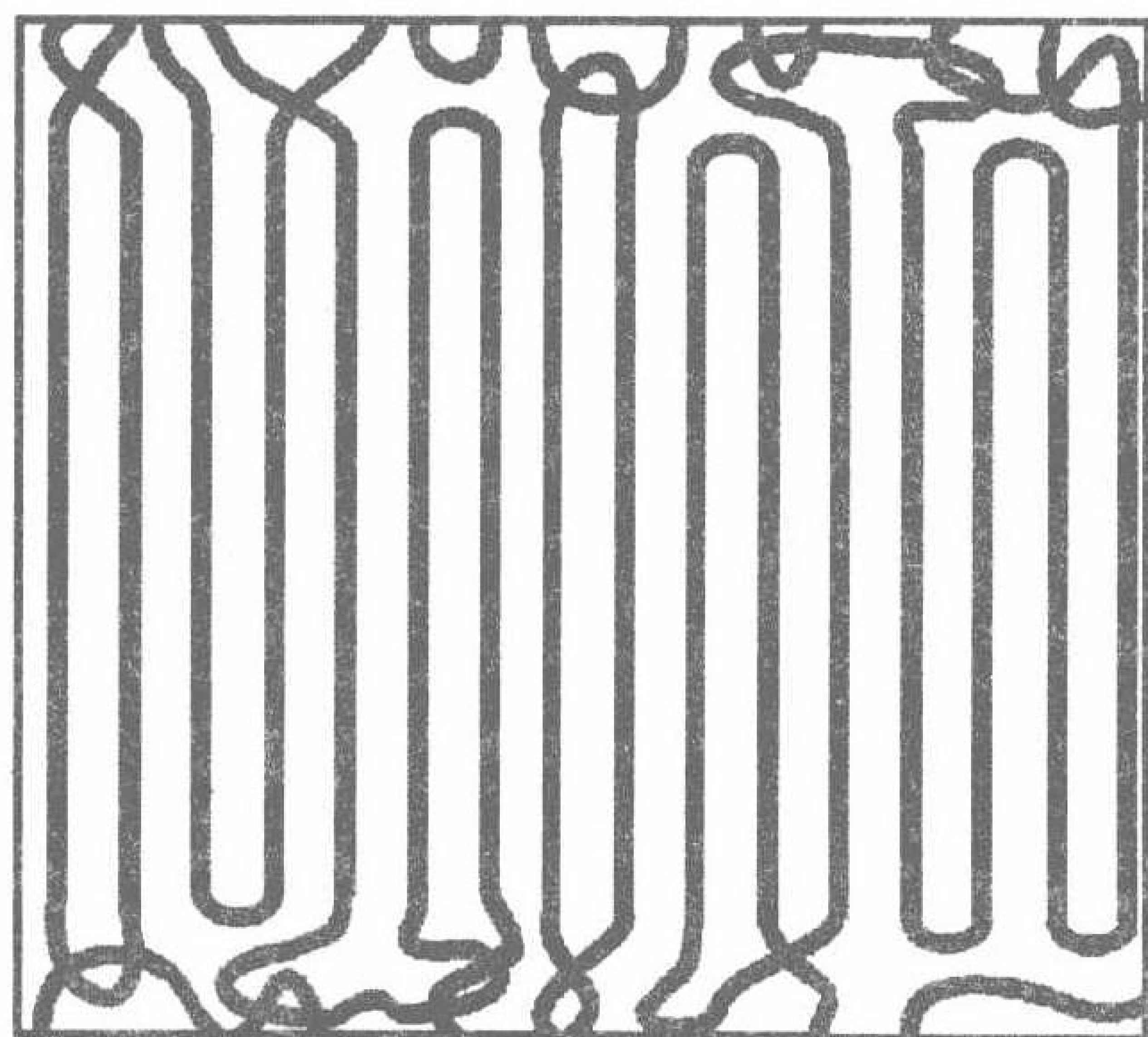


图 5.11 半晶高分子中晶体的表面区域

5.1.2 结构参数

高分子结晶态是高分子链以最小链内构象能的螺旋构象组成。相邻链间相互作用能决定堆砌模式,但不改变链构象。晶格结构服从螺旋构象及其堆砌。图 5.12 给出聚乙烯晶胞结构的一个例子。两条链以全反式构象穿过晶胞,其 C—C 面接近相互垂直的方向,每个晶胞包括两个 C_2H_4 基团。

---

* 一般认为熔体侧每条无序的链占据比晶体侧每条链更多的片晶表面,从而导致该侧会出现拥挤,界面可能因此而发生弯曲,而实际上片晶还是平展的,避免拥挤的原因就是熔体侧出现了近邻折叠减少了链通量,从而腾出更多的空间给无序链。——译者注

就像低摩尔质量的化合物那样，首先是由 X 射线散射实验来进行高分子晶粒的结构分析的。例如确定晶胞的边缘长度和角度以及所有原子的位置。然而 X 射线结构分析的常规法却不能直接应用于高分子，因为这需要制备大单晶，而高分子很难生成大单晶。在这种条件下最好的选择是对纤维散射图进行结构分析。在纤维或取向的薄膜中，晶粒高度取向，其中一个晶格轴大致指向同一方向。图 5.13 举聚四氟乙烯(PTFE)单轴取向膜的 X 射线散射图为例。在这样的**纤维图**(**fiber diagram**)中 Bragg 反射通常沿垂直于拉伸方向的**层状线**(**layer-lines**)，拉伸方向与晶粒中的链取向一致。在进行结构分析时，所有的衍射峰都归属于相应 Miller 指数的某个晶格面。尽管使用纤维图而不是各向同性散射图有助于实现归属，但通常不能直接达到目的，而是需要采用试错法进行计算。

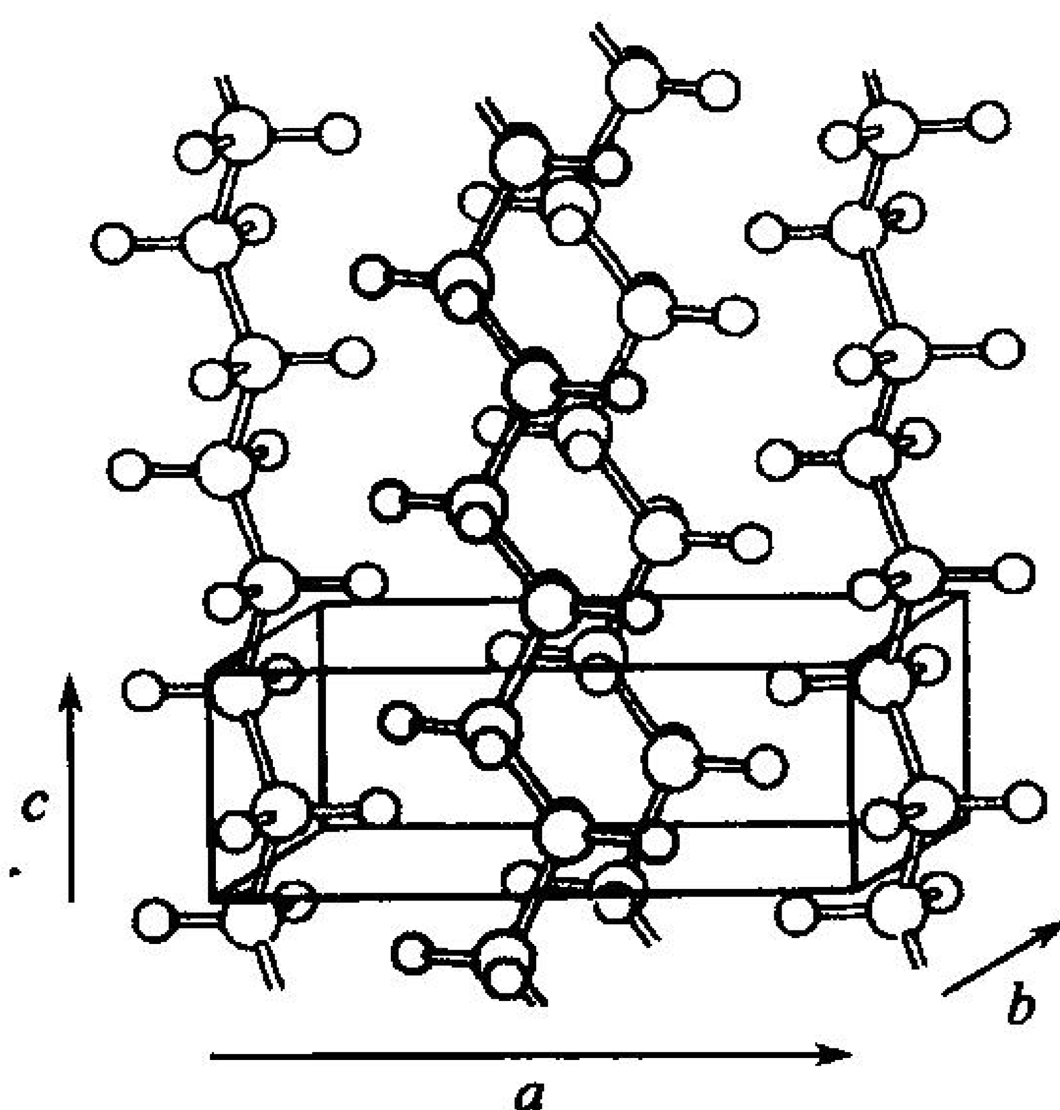


图 5.12　聚乙烯晶粒的晶胞：正交对称，$a=7.42$Å，$b=4.95$Å，$c=2.55$Å。每个晶胞被两个 C_2H_4 基团占据。结构由 Bunn 确定[39]

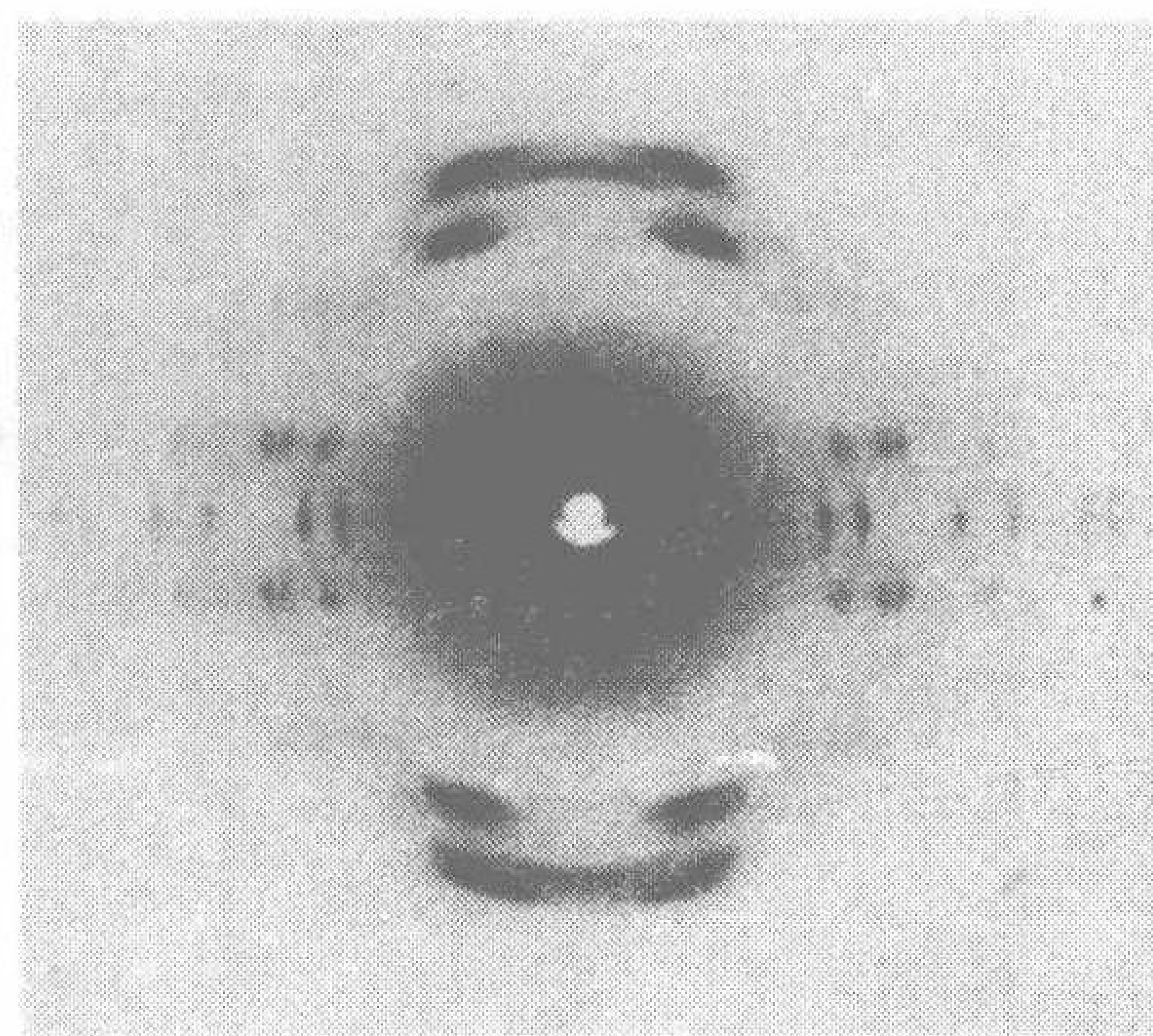


图 5.13　聚四氟乙烯样品在 15℃时 X 射线散射实验中单轴取向得到的纤维图[40]

即使指数问题解决了并进而分析所测的衍射强度，仍然不能期望得到像低摩尔质量化合物那样精确的晶体结构数据。这不仅是由于缺乏大单晶，也反映出一个基本性质：部分结晶高分子中发现的小晶粒其晶格参数受晶粒的尺寸影响。另外，无序比在小分子体系中更容易看到，特别是在折叠表面附近的区域。

半晶高分子固体有一定的结晶程度。有两种稍微不同的选择来定义**结晶度**(**crystallinity**)，取决于测量方法，例如测量样品的密度。对于两相结构，总质量

$$V\rho = V_a\rho_a + V_c\rho_c \tag{5.1}$$

这里，V_a 和 V_c 分别代表无定形和结晶所占的体积，V 是总体积，ρ_a、ρ_c 和 ρ 给出相应的密度。一种可能性是，结晶度 ϕ_c 等同于结晶材料的体积分数，即

$$\phi_c = \frac{V_c}{V} \tag{5.2}$$

利用公式(5.1)，ϕ_c 即为

$$\phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{5.3}$$

要应用式(5.3)，结晶和无定形相的密度必须得事先知道。这对于 ρ_c 而言不成问题，因为可以由晶胞参数推算出来；确定 ρ_a 则不那么直接，通常假定恒定的膨胀系数由熔体测量值外推而来。

测定结晶度最常用的方法是测量样品的熔融热 ΔH_f。这就是另一种选择，即利用结晶材料的**质量分数(weight fraction)**。由熔融热 ΔH_f 有

$$\phi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(\phi_c = 1)} \tag{5.4}$$

这样做的前提是要知道完全结晶样品的熔融热 $\Delta H_f(\phi_c=1)$。由于完全结晶样品一般不能制备，必须使用外推法。如果可以得到同系列的齐聚物，则可测量其熔融热，然后外推到无穷大相对分子质量，可以凭经验外推，而凭理论表达式外推则更好。另一种可行的步骤是对不同结晶度的样品综合采用量热法和密度测量法，即测量 ΔH_f 作为密度的函数，然后根据一系列数据可以外推到 $\rho=\rho_c$。式(5.4)忽略了晶粒表面的影响，正如这一章后面所要讨论的，表面自由能导致熔点降低，也在某种程度上减少了熔融热。这些效应可以被考虑，但实际上多忽略不计。

由于许多原因，结晶度值不能被看作是高度精确的量。它们在引入时假定了两相结构，其中的每一相均有自身确定的性质。实际上，这假定并不严格正确，因为晶粒和无定形区的性质在不同样品中均有所变化。即使在同一个样品中，二者的转变也不剧烈。因此，在比较由不同的方法所得到的结晶度值时，除了有必要区别其是基于体积还是质量之外，还应当注意结果可能会稍有不同。

结晶度只代表总体性质，不能告诉部分结晶结构的特征长度。电镜可以给出大致的数值。但要得到精确的数据，必须通过 X 射线散射实验。由于部分结晶结构的特征长度在 10nm 尺度，相应的散射曲线出现在小角范围，图 5.14 举例说明了聚乙烯样品测得的一些散射函数 $\Sigma(q)$(见全书附录中公式 A.3，A.4)。数据是样品从 125℃的熔体发生结晶然后逐步冷却到 3℃，在一系列不同的温度下测得的。曲线的基本形状与电镜下所观察到的形态特征相对应。尽管没有严格的长程有序，层状晶粒的堆砌显示出周期性。这种准周期性，称为**长周期(long spacing)**，反映为散射峰。应用 Bragg 定律可从峰位 q_{max} 推算长周期 d_{ac}：

$$d_{ac} = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{5.5}$$

图中散射强度和散射曲线形状随温度的变化是由晶粒和无定形区中电子密度的变化，以及本章后面部分将讨论的连续不断的晶粒结构的改变造成的。

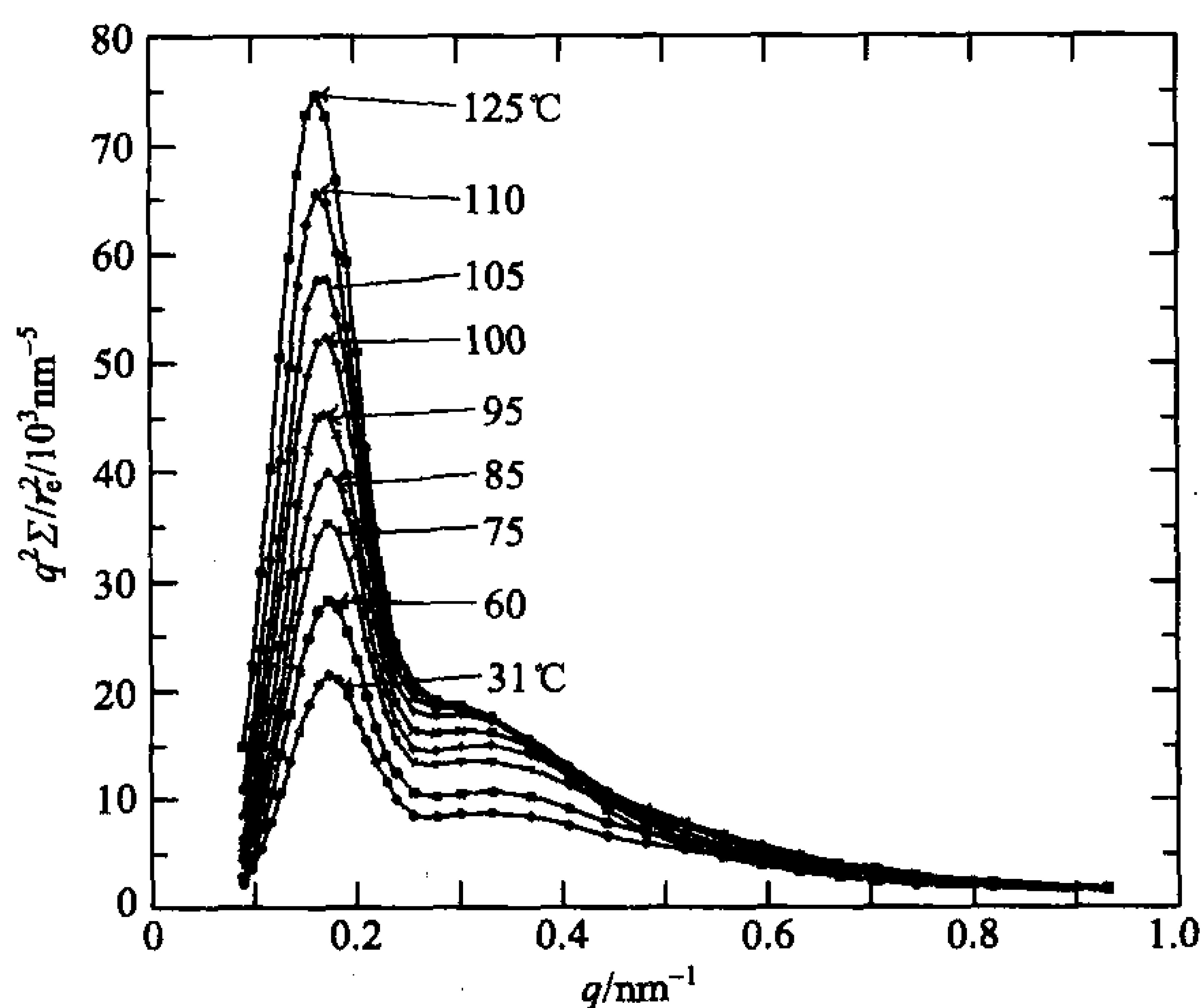


图 5.14 聚乙烯样品在 125℃结晶结束后进一步冷却到所标示的温度的 SAXS 曲线[41,42]

正如附录 A.4.2 所详细解释的,要分析**小角 X 射线散射(small angle X-ray scattering,SAXS)**曲线的细节是有可能的。散射函数$\Sigma(q)$的傅里叶变换产生**电子密度相关函数(electron density correlation function)**

$$K(z) = \langle(c_e(0) - \langle c_e\rangle) \cdot (c_e(z) - \langle c_e\rangle)\rangle \tag{5.6}$$

这里 $c_e(z)$表示沿片晶法向的电子密度分布。$K(z)$拥有特殊的性质,可直接用作结构表征。在图 5.15 左侧示意图给出这些变量,包括

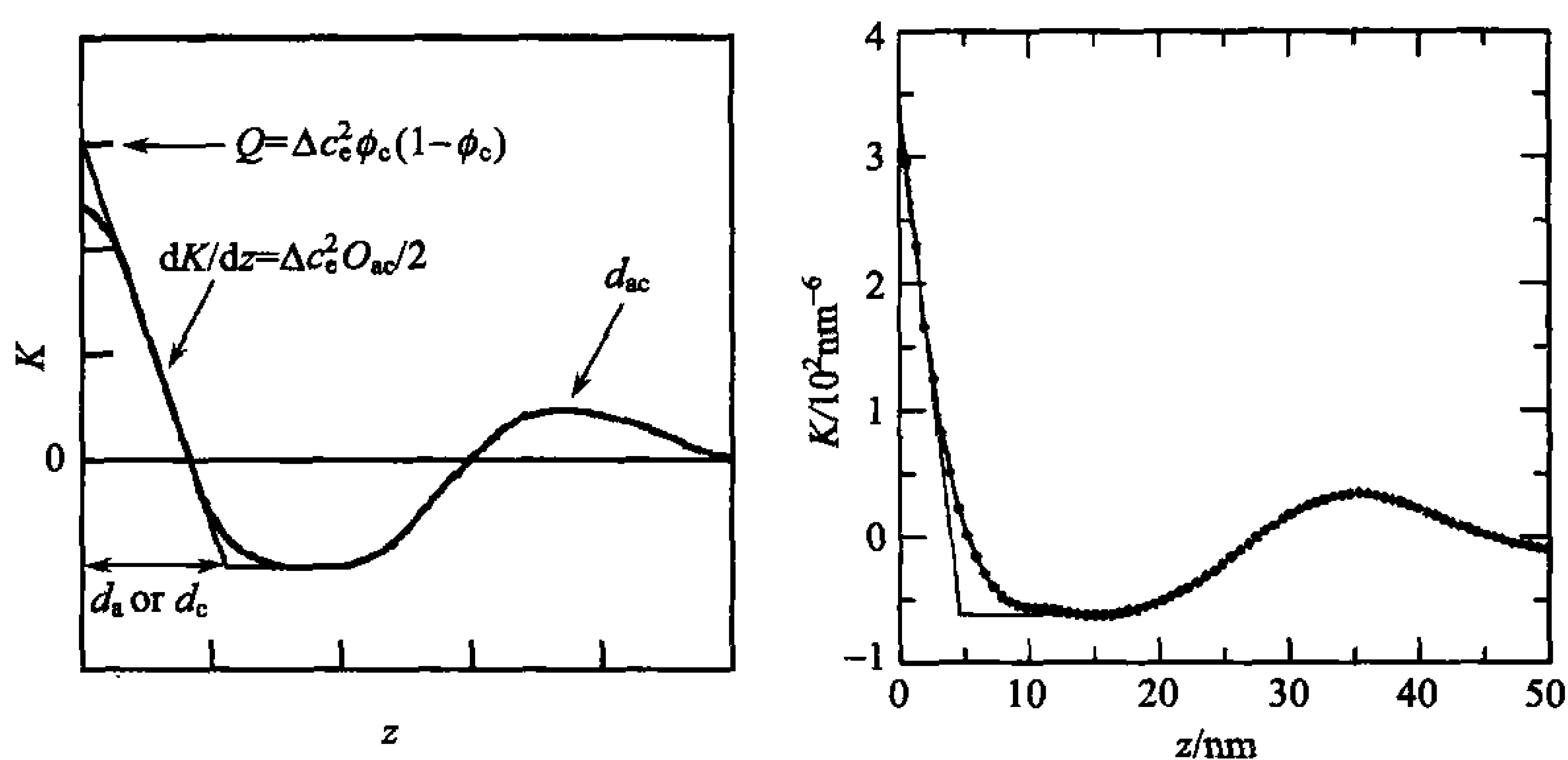


图 5.15 联系结晶和无定形层状堆砌结构的电子密度相关函数 $K(z)$基本性质示意图(左);由图 5.14 中 31℃条件下聚乙烯的散射曲线得出的 $K(z)$,给出 $\phi_c=0.85$,$O_{ac}=0.065\text{nm}^{-1}$,$d_a=4.6\text{nm}$,$\Delta c_e=52\ \text{nm}^{-3}$,$d_{ac}=34\text{nm}$(右)

(1) **内表面** O_{ac}(**inner surface**),即单位体积中结晶和无定形区界面面积;

(2) 结晶和无定形部分的**电子密度差**(**electron density difference**)$\Delta c_e = c_{e,c} - c_{e,a}$;

(3) 长周期 d_{ac};

(4) 取决于结晶度 ϕ_c,$\phi_c < 0.5$ 时为晶粒厚度 d_c;$\phi_c > 0.5$ 时则为无定形区的厚度 d_a。

作为一个例子,在图 5.15 的右侧给出图 5.14 一条散射曲线推得的相关函数以及所推算参数的典型值。

小角 X 射线散射曲线的分析假定了一个两相结构。这一假定并不严格正确,因为在界面并不发生剧烈转变。晶粒的存在影响周围的熔体。小角 X 射线散射有限的分辨能力不允许探测这些变化。这些变化出现在探测链状分子运动和构象统计而非密度的技术中,最显著的是 Raman 光谱和 NMR 波谱。这里我们考虑两个例子,聚乙烯的 Raman 光谱实验和聚 ε-己内酯(PεCL)的 NMR 实验。

高分子的 **Raman 光谱**(**Raman spectrum**)对链构象很敏感,因为后者决定了分子振动性质。可以想象结晶序列特有的规则螺旋构象与熔体中典型的不同构象宽分布会表现出不同的特征。图 5.16 显示出聚乙烯测得的光谱。在 a 部分是晶体的光谱——由结晶度近 100%的伸展链聚乙烯特制样品测得。在 b 部分是熔体的光谱。第三个谱(c 部分)由部分结晶的样品测得。晶体谱显示尖锐的谱带是因为受选择规则限制,要具有 Raman 活性,所有的单体必须同相位运动,这与无序液体状态相反。在液体中,由于缺乏结构对称性,选择的规则很宽松,Raman 谱带很宽。初看起来,半晶样品谱像是元素 a 和 b 的叠加,但是,更近一点看就会发现显著的不同。在 1400～1500cm^{-1}范围的谱带为 CH_2 剪式振动,H—C—H 共价键角扭曲。在结晶态,两个 C_2H_4 基团占据一个晶胞(图 5.12),结果剪式振动分裂为双峰,对应两个基团同相和反相之间频率的差别。两条尖锐的谱线处于 1416 和 1440cm^{-1}就代表这个双峰。在结晶样品中它们有同样的强度。但在半晶态这一结果不再出现。这一现象可以被解释为在半晶样品中出现了这样的区域,在那里链序列仍然是全反式但不

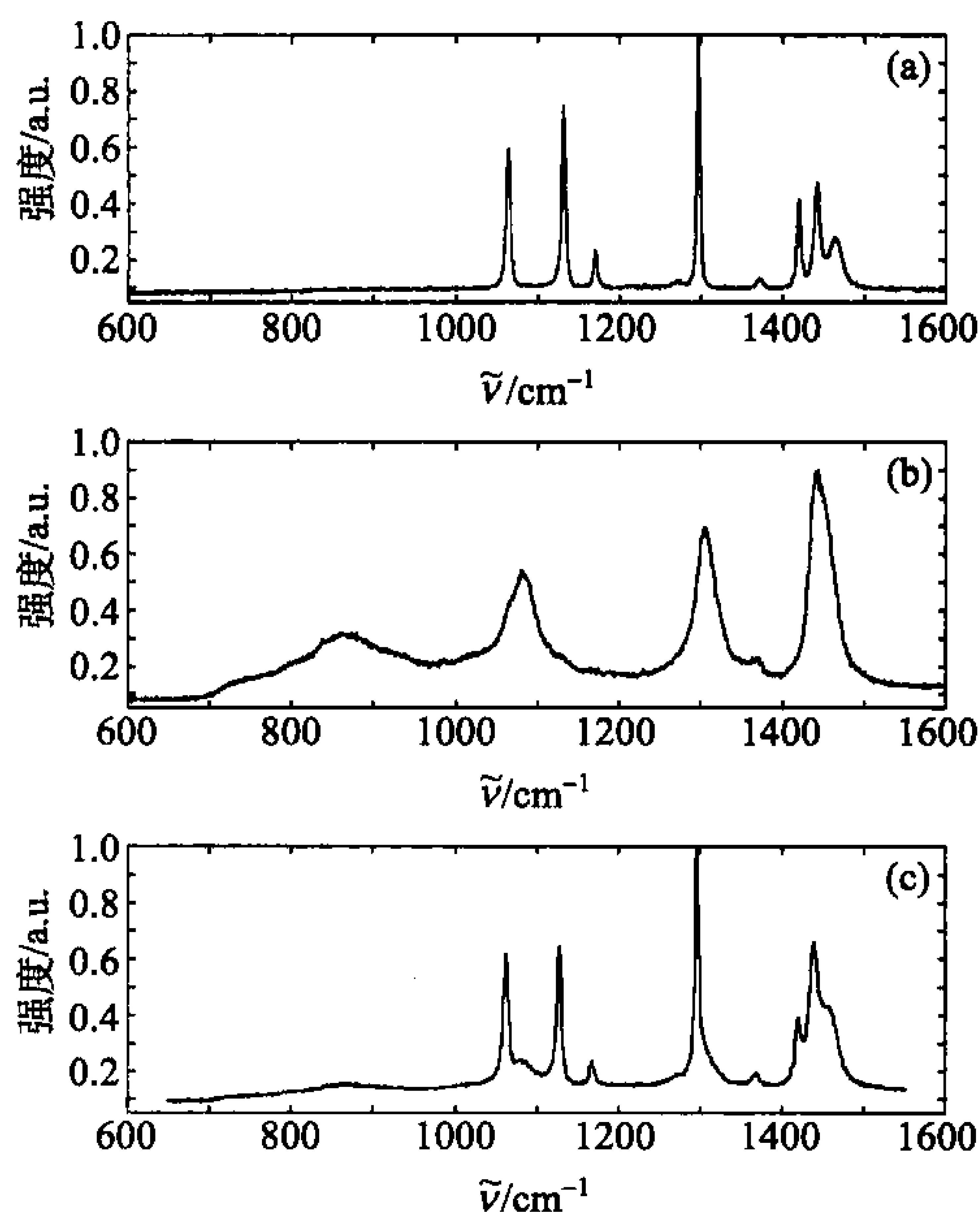


图 5.16　不同有序状态聚乙烯测得的 Raman 光谱:(a)结晶度近 100%的伸展链样品;(b)熔体;(c)部分结晶样品[10]

以正交晶胞堆砌。因此分裂峰消失了，只留下 1440cm^{-1}谱带。这可由正烷烃每个原胞只包含一条链的三斜变种的光谱推算出来。叠加导致 1440cm^{-1}谱带被增强。部分结晶样品的 Raman 谱因而包含比正交晶态的一个谱带和纯熔体的第二个谱带更多的谱带。似乎第三者的贡献来源于即使无序但仍包含较多全反式序列的区域。晶体和熔体之间的过渡区恰好可以有这些性质。可以直接把给定的光谱分解成三部分的贡献并给出相应的级份含量。在图 5.16c 的例子中，高摩尔质量的聚乙烯($M>10^6$g · mol^{-1})给出如下结果：

(1) 正交晶相 66%；

(2) 过渡区 13%；

(3) 熔体状无定形相 21%。

通常来说，**核磁共振光谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy，NMR)**通过探测带核的自旋，提供固体或液体中局部的有序状态和分子动力学状态信息。质子(^{1}H)、氘(^{2}H)和碳同位素^{13}C(主要的碳同位素^{12}C 为零自旋)特别适用于这种研究。大量的 NMR 实验按照自旋激发的方式、导致的磁性改变及探测的方法加以区分。其中的一种基本实验是测量 90°脉冲产生的横向磁场的衰减，称为**自由诱导衰减(free induction decay，FID)**。它们可用于研究半晶高分子，特别是用于研究结晶动力学。图 5.17 左侧作为一个典型的例子复制了一组^{1}H FID 曲线 $A(t)$，记录了聚 ε-己内酯在 50℃的结晶过程。

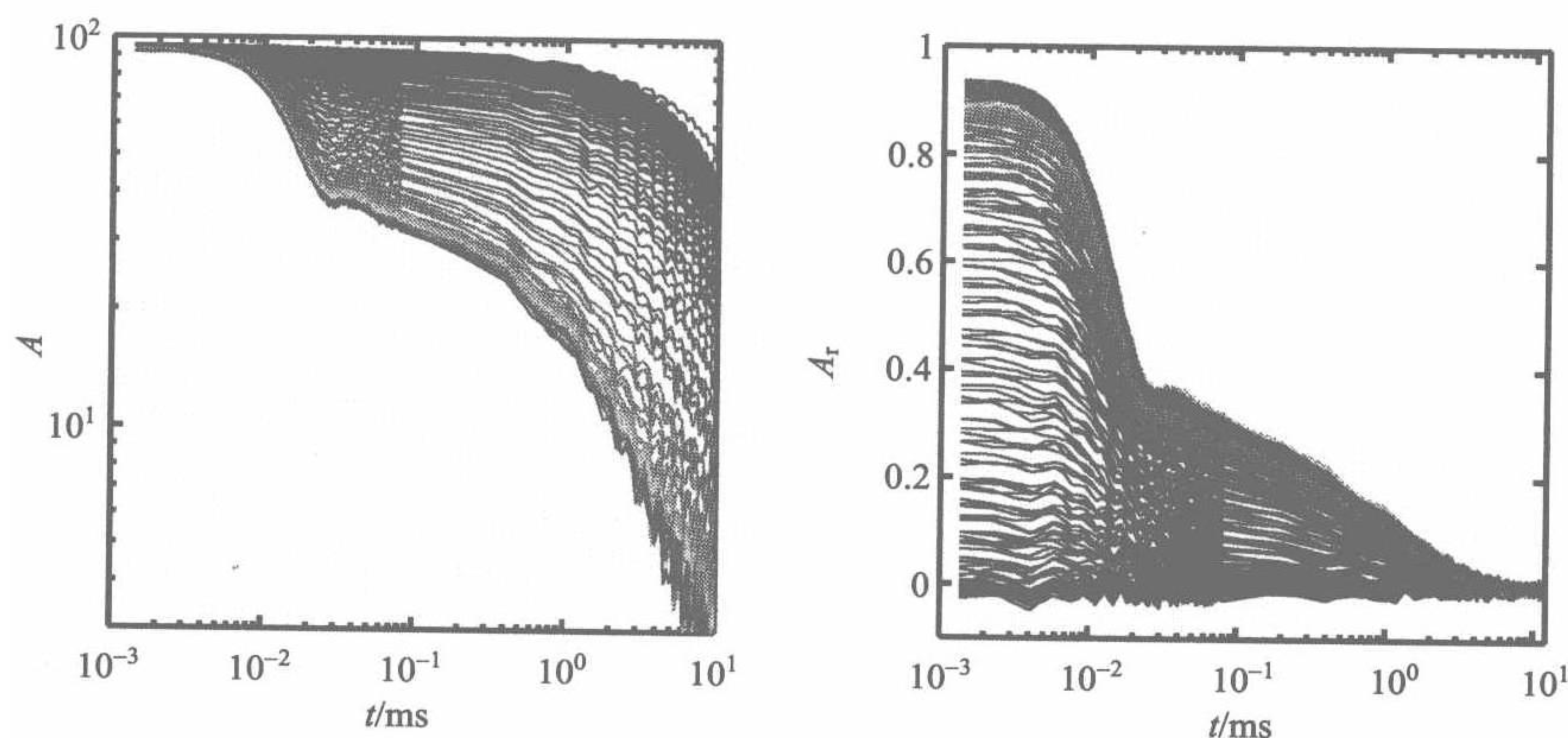


图 5.17　时间依赖的^{1}H NMR 研究聚 ε-己内酯在 50℃ (译者注：原文为 51℃)的结晶。测量到的 FID 值 $A(t)$(左)和与运动能力减弱的核相关的分量 $A_r(t)$(右)[44]

最上面的曲线得自开始时样品的熔融态。最下面的曲线测自最终时结晶过程完成态。可以看到曲线形状连续的变化。主要的特征是 FID 振幅第一个快速衰减在 30μs 完成。该衰减与在晶粒中受到很强偶极-偶极相互作用的质子有关。FID 测

量在大约 0.5s 结束。此后 FID 信号幅度下降到微不可测的值。FID 的双对数图显示在长衰减周期极限处总可看到熔体的信号，强度有所减弱。减弱因子直接给出仍处熔体环境下质子的质量分数。扣除熔体组分后的信号，标记为 $A_r(t)$，归属于局部运动发生变化的所有质子，其存在于晶体中和晶体表面附近的无定形区中。图 5.17 右侧显示结晶过程中的这些信号。把信号分解成晶粒的贡献和其他部分的贡献可以得到相应的质量分数。在这里，结晶过程结束后得到以下数值：

(1) 熔体状分数下降到 10%；

(2) 运动能力减少的无定形组分最终达到 35%；

(3) 结晶部分多达 55%。

5.2　结晶和熔融动力学

低摩尔质量流体当冷却到平衡熔点时就立刻结晶。高分子熔体却不同，结晶只在很大的过冷度下开始发生。随着温度的进一步降低，结晶起先较慢后来加快。在实际的氛围下这种固化过程历经很宽的温度范围。以这种方式结晶的样品有不均一的内部结构，不适于进行基础研究。结晶实验有必要放在等温条件下，其结晶温度可以覆盖从平衡熔点到玻璃化转变温度整个范围。结晶所需要的时间以特征的方式变化。图 5.18 给出一些例子，有等规聚苯乙烯(iPS)、尼龙 6(NYLON6)和聚四甲基苯撑硅氧烷(TMPS)球晶生长速度的温度依赖性。可以看到三种高分子球晶生长速度均有最大值，且在朝向熔点的高温侧和在朝向玻璃化转变的低温侧快速下降。

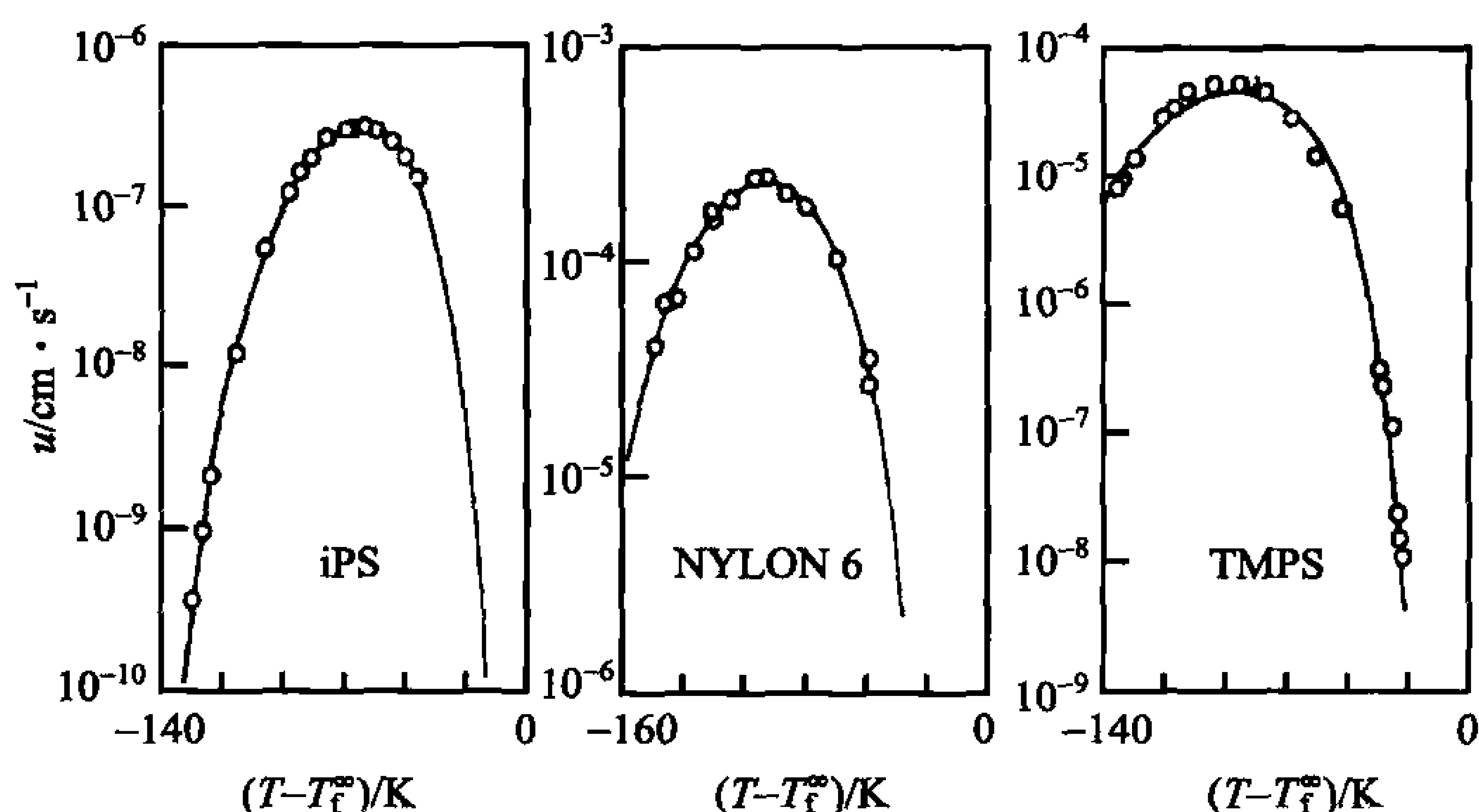


图 5.18　等规聚苯乙烯(左)、尼龙 6(中)和聚四甲基苯撑硅氧烷(右)球晶径向生长速率的温度依赖性。数据在文献[45]中由不同的作者得到[45]

要表征给定高分子体系的结晶性质，实验的目标是确定结构发展的参数，即晶体厚度、长周期或结晶度，这些参数依赖于结晶温度。同品种的高分子可能有不同

的摩尔质量或化学序列规整性——常包含立构缺陷或共聚单元。了解这些因素对结晶行为的影响也很重要。

同低摩尔质量体系一样，高分子熔体中晶体的形成开始于**成核（nucleation）**步骤。热涨落在熔体中生成**晶胚（embryos）**，即内部有序被增强的粒子。如果晶胚的尺寸超过一个临界值，就成为生长晶体的**核（nucleus）**，而较小的晶胚则再次消失。原子力显微镜（AFM）有可能直接观察到这一过程。如图 5.19 所示为正在发生结晶的聚醚（缩写名为 BA—C8，在室温缓慢结晶的材料）。左侧图中圈起来的点是一粒晶核，其随后发展成单个片晶。

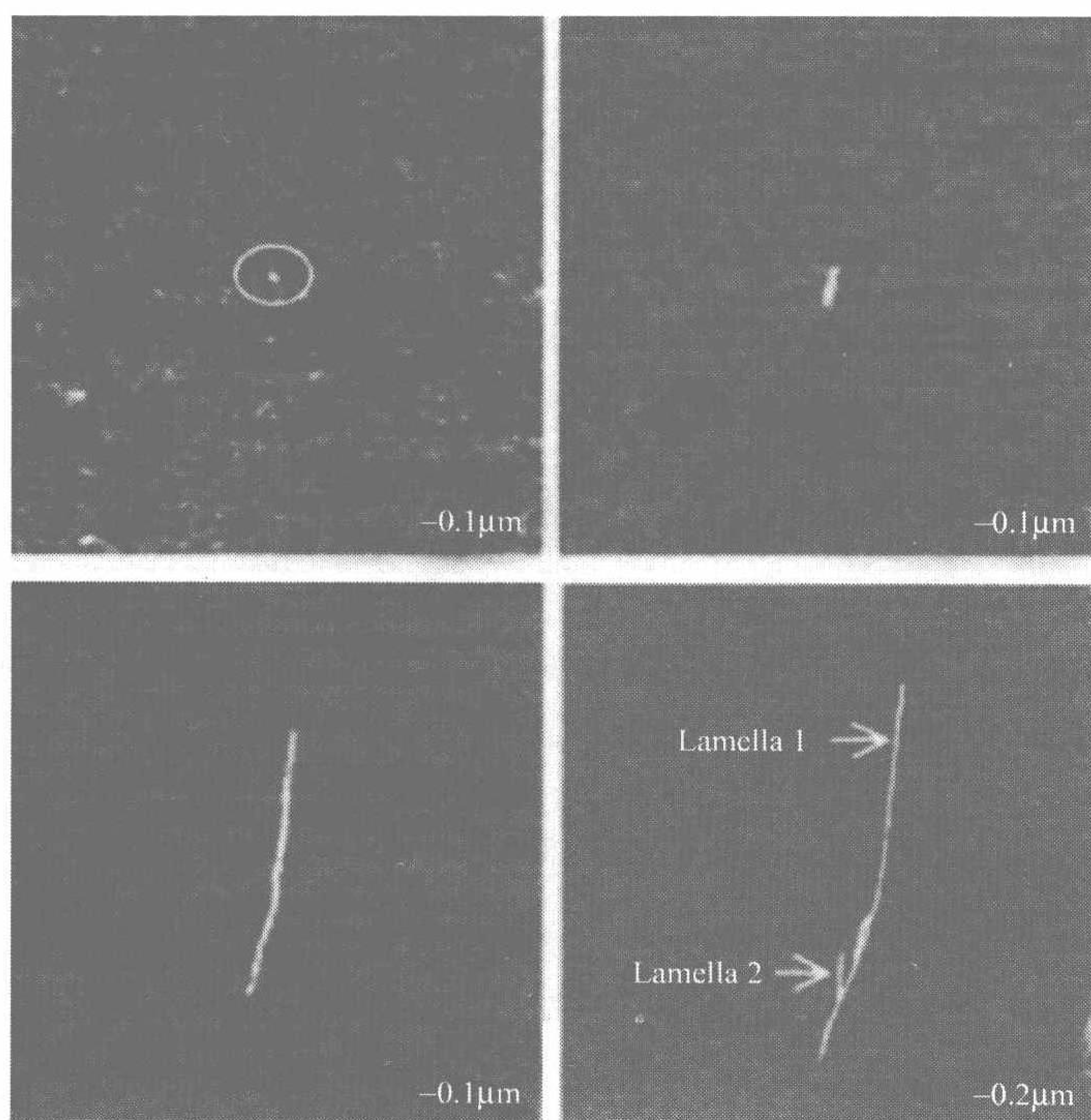


图 5.19 BA—C8 在 22℃结晶时晶核的 AFM 敲击模式相位图像（左），生长着的初级片晶和分枝的发展（右）。来自 Chan 等[46]

本体成核的性质被描述为单位体积中的成核速率 τ_{nuc}^{-1}。当**成核周期（nucleation time）**τ_{nuc} 比晶粒扩展覆盖整个熔滴所需的时间长时，其可由大量微米尺度的熔滴实验来确定。图 5.20 显示这种实验在聚环氧乙烷（PEO）的结果。作为本体性质，大量各种体积 V 熔滴的观测结果显示

$$\tau_{\mathrm{nuc}} \propto V^{-1} \tag{5.7}$$

作为进一步的特征性质，数据指出 τ_{nuc} 随温度发生指数变化。这一发现证明成核

步骤是一个活化过程，与所要越过的自由能位垒有关。

在图 5.19 的图像中进一步可以看到，生长的片晶保持恒定的厚度。晶体生长只在侧向发生，即两维生长。在垂直于片层表面的链方向上没有生长。然而，这一方向上的拓宽由分叉过程实现，这是构建球晶的必要步骤。图 5.19 右侧图显示当片晶达到约 1 微米长时可观察到主片晶上第一个分枝的发展。反复分枝的结果示于图 5.21。所显示的物体朝着最终成为球晶的方向发展。作为特征的性质，球晶在中央保持有一对“眼睛”。

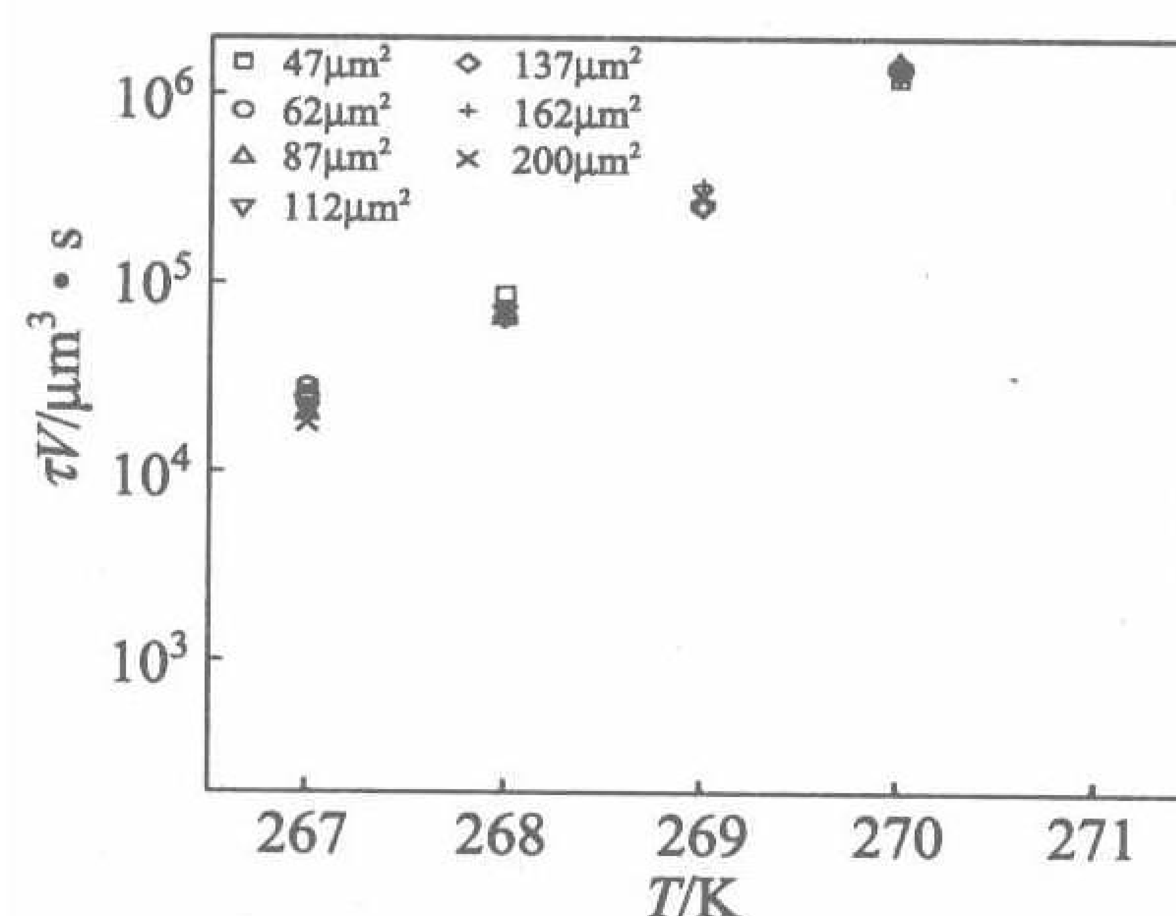


图 5.20　在温度范围 267～270K 各种尺寸(基于面积)聚环氧乙烷熔滴观察到的成核周期 τ_{nuc}。由 Massa 和 Dalnoki-Veress 得到[47]

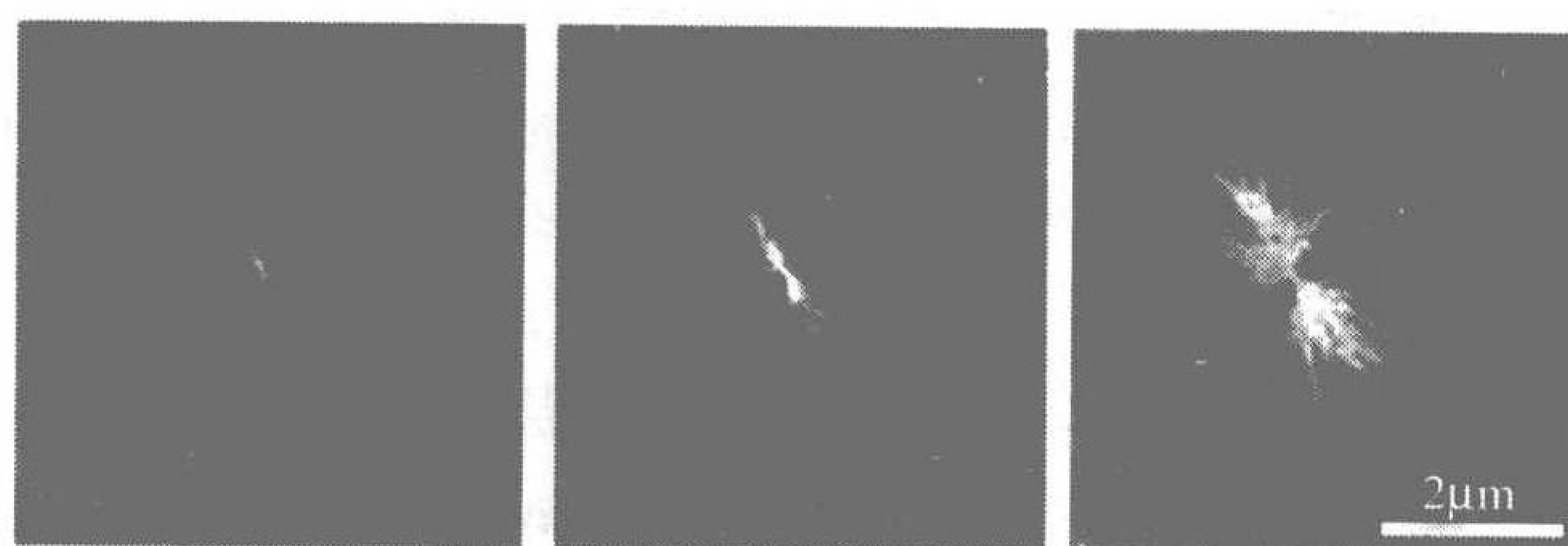


图 5.21　原位 AFM 纪录结晶着的 BA—C8(在 22℃)在不同时刻得到的均相成核生长球晶的 AFM 敲击模式图像。由 Li 等得到[48]

以图 5-21 考虑从均匀的纯熔体中发生的成核，但这不是通常的情形。在实际条件下，成核总是从低摩尔质量粒子的表面开始。后者能够进入样品或者不可控制，或者作为**成核剂(nucleating agents)**有意为之。成核剂的添加具有显著的技术重要性。它通过强烈减少成核表面自由能来降低冷却过程中开始结晶所需要的过冷度。如果球晶通过**异相成核(heterogeneous nucleation)**由一些异相体开始，就可观察到不同的生长图案。图 5.22 给出一个例子。这儿许多片晶从异相体表面同时发展出来。结果，生长物体在很早就显示准球形对称，这与均相成核的早期各向异性不同。

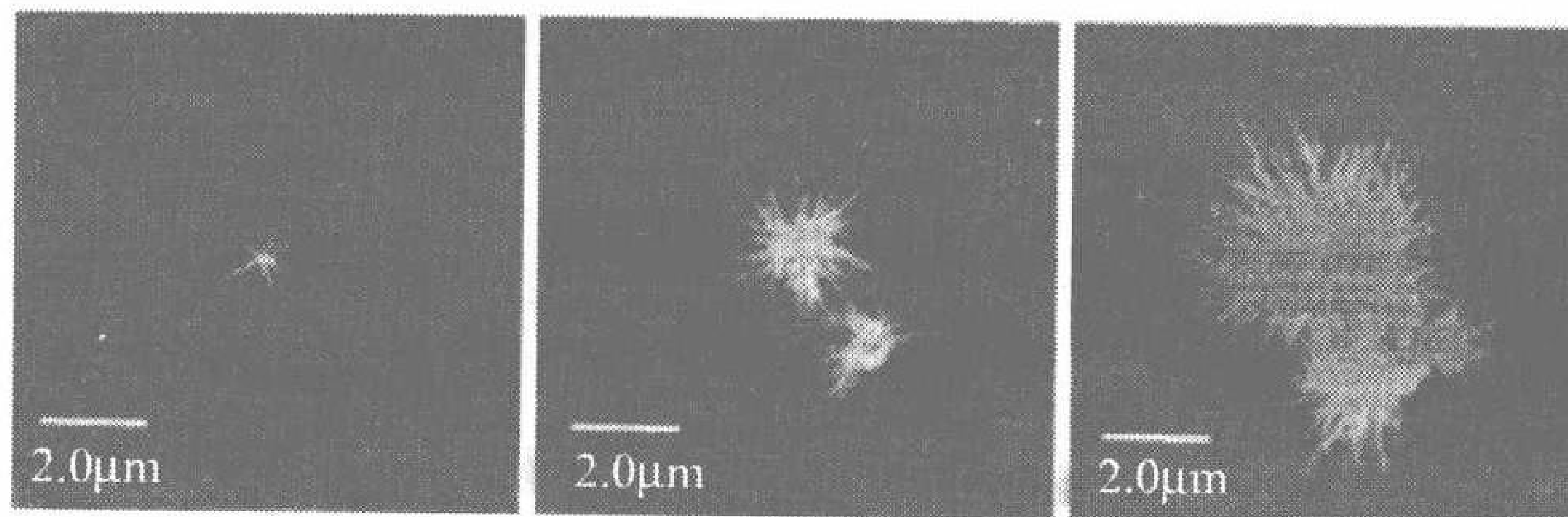


图 5.22　原位 AFM 记录结晶的 BA—C8(在 22℃)在不同时刻得到的异相成核生长球晶的 AFM 敲击模式图像。由 Li 等得到[48]

如果分枝率过低，构建球晶就是一个序列过程。一些快速生长的**主片晶**(**dominant lamellae**)先建立一个框架，慢速生长的**副片晶**(**subsidiary lamellae**)随后将其充满。原子力显微镜可实时观察这个循序构建的过程。图 5.23 作为一个例子显示了聚乙烯在 133℃等温结晶得到的一系列图像。左侧图显示几层片晶以很快的速率生长。在接下来的图中显示随后的受阻填充生长。后者的生长速度明显慢得多。尽管发展受阻，副片晶与主片晶仍有相同的厚度。在结晶结束后，两种晶体不再能被区分。

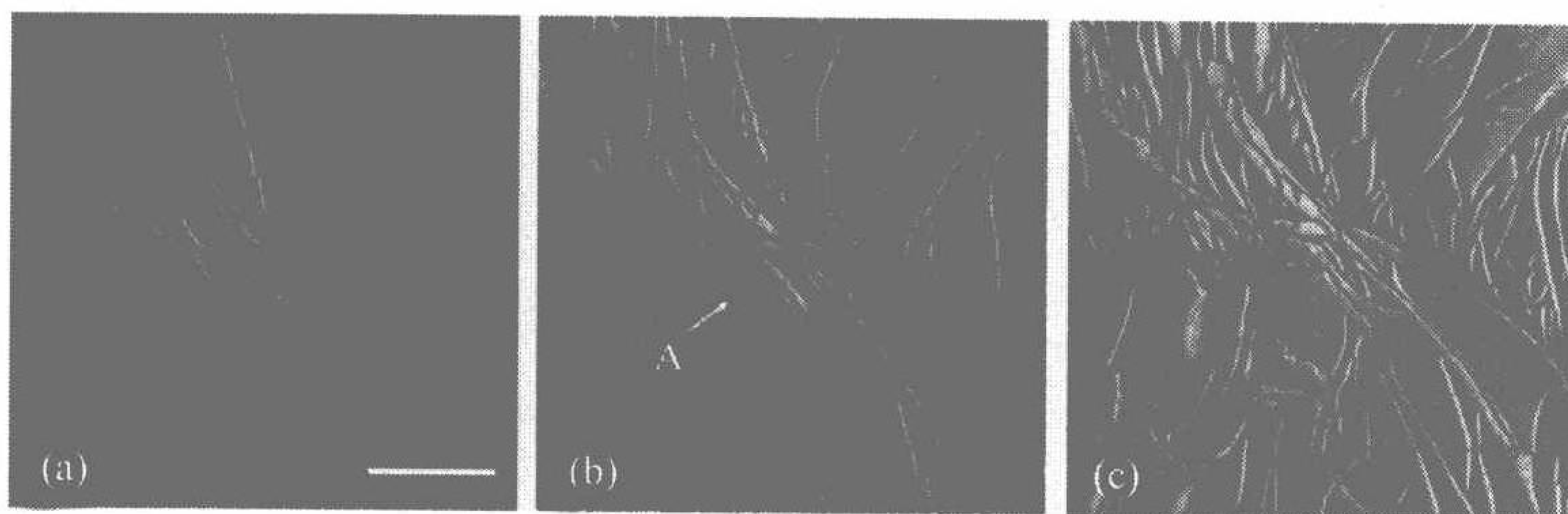


图 5.23　聚乙烯在 133℃结晶：不同发展时刻得到的 AFM 敲击模式相位图像(标尺：1μm)。由 Hobbs 得到[49]

无论在高分叉率下以完整内部结构生长，还是以副片晶随后填入的顺序方式生长，球晶是否生长可由**结晶等温线**(**crystallization isotherms**)来加以判断。后者可用各种工具记录。最通用的是量热计、广角和小角 X 射线散射以及膨胀计。如果不同的工具无论同时还是先后使用来作比较，就有可能区分在结晶过程中共同起作用的不同因素。图 5.24 显示由小角 X 射线散射(SAXS)和膨胀计测得的间规聚丙烯的结晶等温线。在 SAXS 研究结晶动力学中使用的合适参数是 **Porod 系数**(**Porod coefficient**)P，定义为

$$P=\frac{1}{8\pi^3}(\Delta c_e)^2 O_{ac} \tag{5.8}$$

P 由内表面 O_{ac} 和电子密度差 Δc_e 所确定。与晶体厚度 d_c 相乘给出

$$Pd_c=\frac{1}{4\pi^3}(\Delta c_e)^2\phi_c \tag{5.9}$$

从而得到包含结晶度 ϕ_c 的性质。另一方面，膨胀计给出比体积 δV 或总密度 $\delta\rho$ 的变化。它们也与 Δc_e 和 ϕ_c 相关，即

$$\delta V \propto \delta\rho \propto \Delta c_e \phi_c \tag{5.10}$$

图 5.24 采用双对数图显示 $P(t)$ 和 $\delta\rho(t)$ 的时间依赖性。由于

$$\phi_c \propto t^3 \tag{5.11}$$

结晶度早期发展的指数定律可以由初期斜率得到。恒定内部结构的球晶以恒定生长速率生长就可以预期这样的函数依赖性。分别根据 P 和 $\delta\rho$ 记录的动力学结果

一致就说明生长着的片晶的密度不发生变化。如果 Δc_e 随时间而变，$\delta\rho$ 和 P 对 Δc_e 的不同函数依赖性，分别是线性和二次方，将导致 P 和 $\delta\rho$ 不同的等温线。

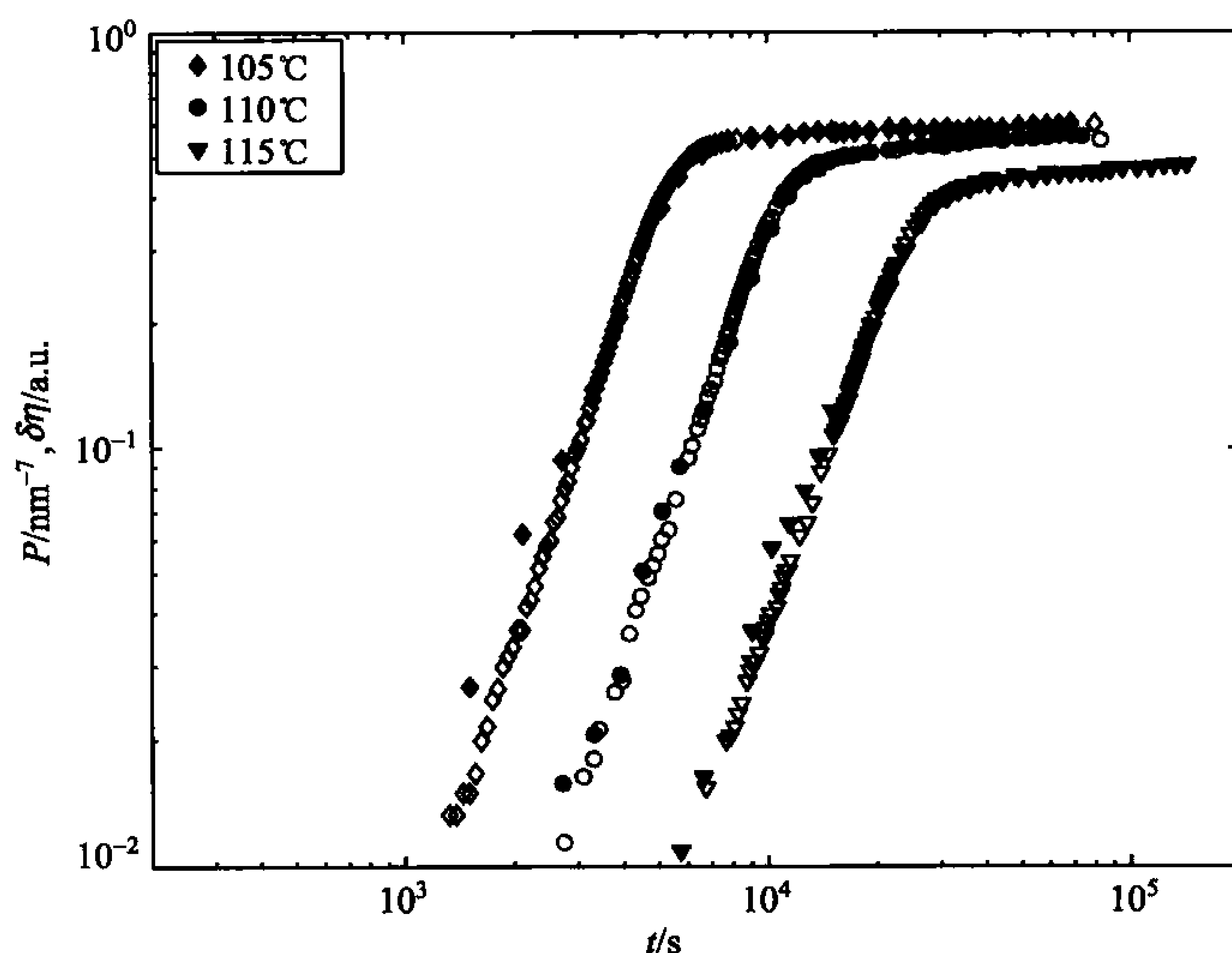


图 5.24　间规聚丙烯：由 Porod 系数 P(从 SAXS，填充的数据点)和密度变化 $\delta\rho$(从膨胀计，中空的数据点)的时间依赖性得到的结晶等温线。初期斜率指出动力学指数关系 $P\propto\delta\rho\propto t^3$ [50]

由此可见，整个时间依赖性可用 $\beta=3$ 的 **Avrami 方程(Avrami equation)**表示。

$$\phi_c(t)\propto 1-\exp[-(zt)^\beta] \tag{5.12}$$

Avrami 方程最初来自于统计处理几何问题，即样本空间如何由某种形状生长的物体所覆盖的问题。其假定覆盖以随机点或者同时开始或者在随机时刻开始。Avrami 处理的目标是把 Avrami 指数 β 和速率常数 z 与粒子形状、生长速率以及成核事件的时间分布联系起来。指数 $\beta=3$ 表明恒定数密度 c_s 的球以恒定速率 u 生长，导致

$$z\propto c_s^{1/3}u \tag{5.13}$$

这是图 5.24 的体系出现的情况。

图 5.25 示出由同步小角和广角 X 射线散射(SWAXS)实验从含 14%(质量分数)辛烯共聚单元的聚乙烯辛烯共聚物 PECO14 测得的等温线。对乘积 Pd_c 的时间依赖性和 110 Bragg 衍射强度的时间依赖性进行了比较，二者等温线一致。因此，Δc_e 再次保持常数，即结晶度的发展是基于恒定密度片晶的生长。在结晶度发展早期观察到的指数定律是 $Pd_c\propto I_B\propto t^\nu$，$\nu=1.4\sim1.6$。这样的结果表明结晶度的发展取决于一个填充过程而不是完整内部结构的球晶的生长。在第一步，主片晶搭出的空架子发展很快，结晶过程的主要部分则是副片晶的生成。

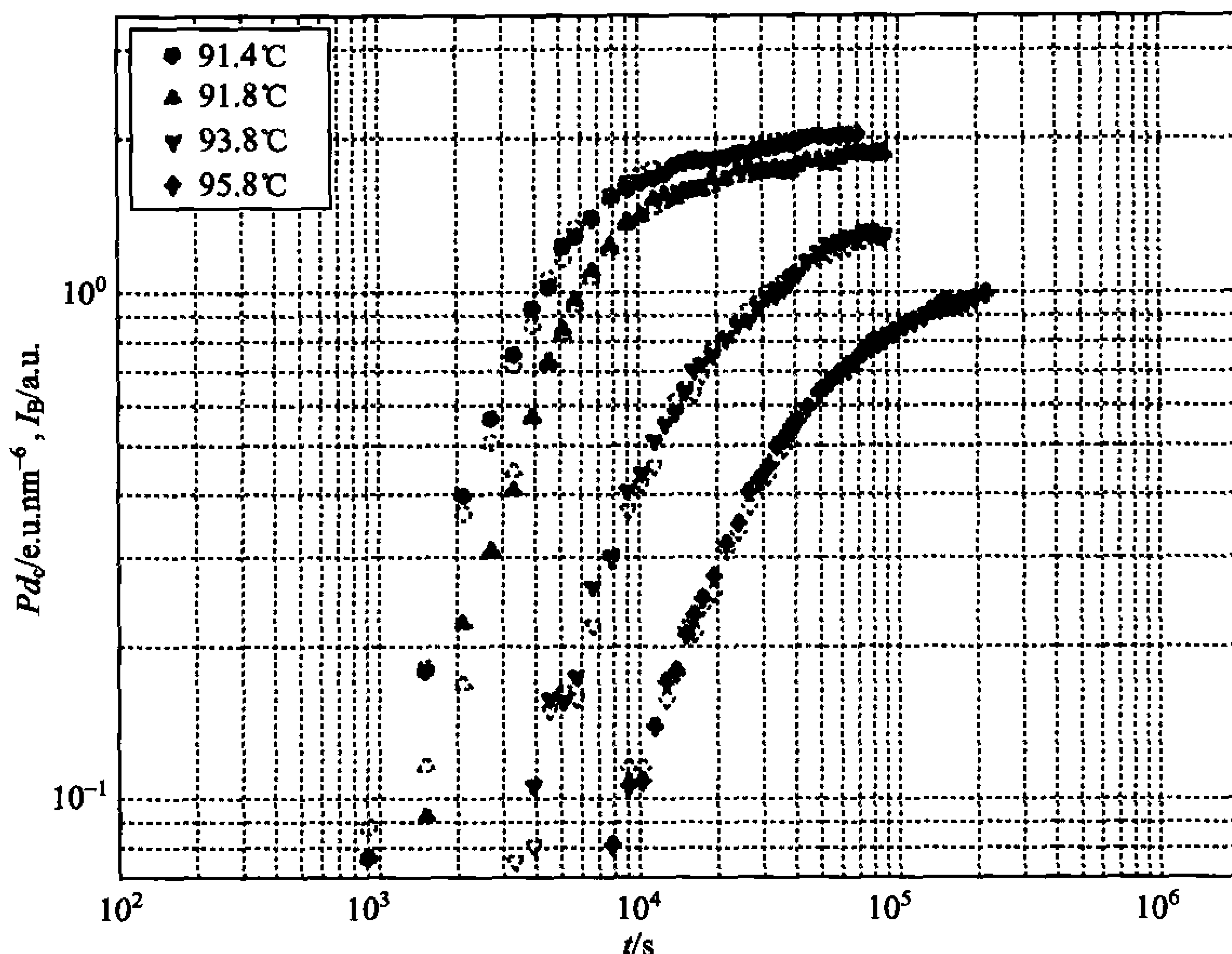


图 5.25　含 14%(质量分数)辛烯共聚单元的聚乙烯辛烯共聚物 PECO14 的 SAXS 实验：由乘积 Pd_c 的时间依赖性(中空数据点)和 110 衍射强度 I(B)的变化(填充数据点)得到的等温结晶线。初期斜率指出动力学指数定律 $Pd_c \propto I_B \propto t^\nu$，$\nu=1.4 \sim 1.6$[51]

图 5.24 和图 5.25 包含不同结晶温度下的测量并显示结晶时间的特殊温度依赖性。等温线随温度变化而发生的偏移对应一个定律：

$$\Delta \lg \tau \propto \Delta T \tag{5.14}$$

这里，τ 是结晶过程的特征时间，例如达到最终结晶度的一半所需要的时间。τ 随温度的指数变化告诉我们晶体生长就像成核步骤那样与一个**活化位垒(activation barrier)**有关。对聚乙烯而言，τ 在 4K 范围内变化一个数量级，这个位垒比间规聚丙烯高，后者相似的变化需要 15K 的结晶温度移动。文献中关于这个位垒的本质存在不同的观点。一个可能的解释在随后的 5.3.1 节中介绍。

等温条件下发生的结晶过程通常导致均一的片晶厚度。但是这并不意味着均一的**稳定性(stability)**。在随后的加热过程中，熔融仍然历经一个很宽的温度范围。稳定性变化的部分原因与球晶的顺序构建有关。副片晶总是比主片晶先融化，尽管它们有着相同的厚度。副片晶的稳定性降低是由于它们的形成在先生成的主片晶之间遇到了限制。图 5.26 显示**差热扫描量热计(differential scanning calorimeter，DSC)**对间规聚丙烯的辛烯共聚物 sP(PcO15)的相应观察。DSC 测量在加热、冷却或等温条件下流入样品的热量。样品在两个温度下等温结晶不同的时间，用加热扫描来探测在预定的时间内发展的结构。很明显，先发展的晶体拥有

高熔点，即最高可能的稳定性；后形成的晶体较早融化，即有较低的稳定性。配合SAXS实验显示在较高的结晶温度下得到的较大的晶体厚度导致晶体更高的最终熔点，但加热过程中晶体却并不增厚。

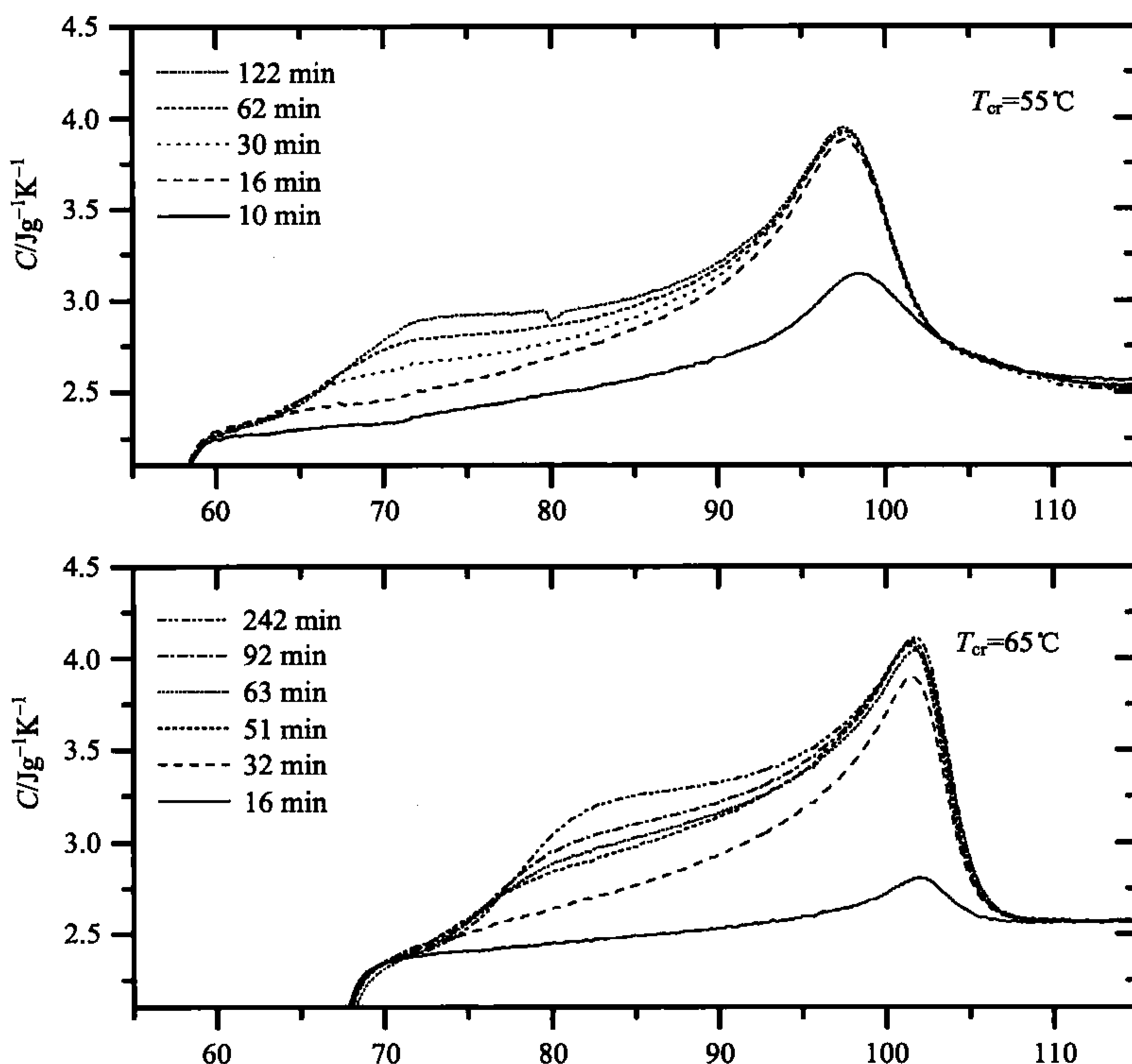


图 5.26　间规聚丙烯的辛烯共聚物 sP(PcO15)：
在 55℃和 65℃等温结晶不同时刻得到的 DSC 熔化曲线[52]

加热时恒定的晶体厚度并不总是被观察到。在结晶范围的低温侧引发结晶则看到不同的景象。加热开始时晶体厚度立刻增加，并且重组过程持续到最终的熔点。最终熔点独立于初始结晶温度。图 5.27 作为一个例子显示间规聚丙烯在各种结晶温度下得到的 DSC 熔化曲线。图 5.28 则示出在 25℃结晶后进行加热时晶体厚度和长周期的变化。最终熔点恒定在 145℃。**重结晶(recrystallization)**过程的进行并不显示在 DSC 曲线中，因其不改变结晶度。

高分子经常以统计分布的方式在链上引入共聚单元来实现改性。图 5.29 以聚 L 乳酸及其含 x%内消旋单体的统计性共聚物 P(LcMx)LA 为例显示熔融性质。图中显示 80℃等温结晶后不同样品得到的 DSC 曲线。我们看到随着共聚单元含量的增加，熔融温度移向低值，并伴随着熔化热即结晶度的降低。

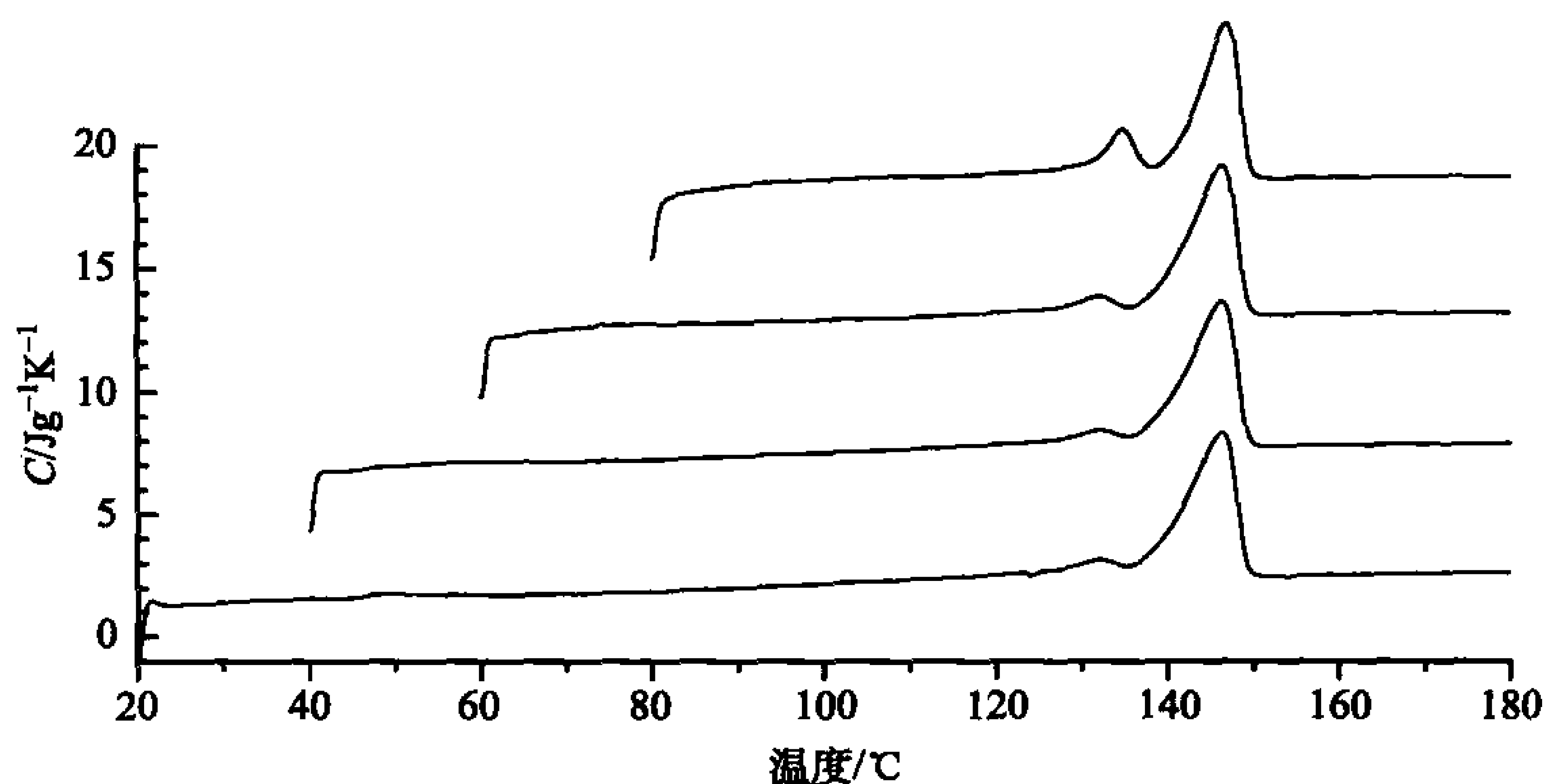


图 5.27　间规聚丙烯不同温度结晶然后加热到熔体：以 10K/min 加热速率得到的 DSC 曲线[53]

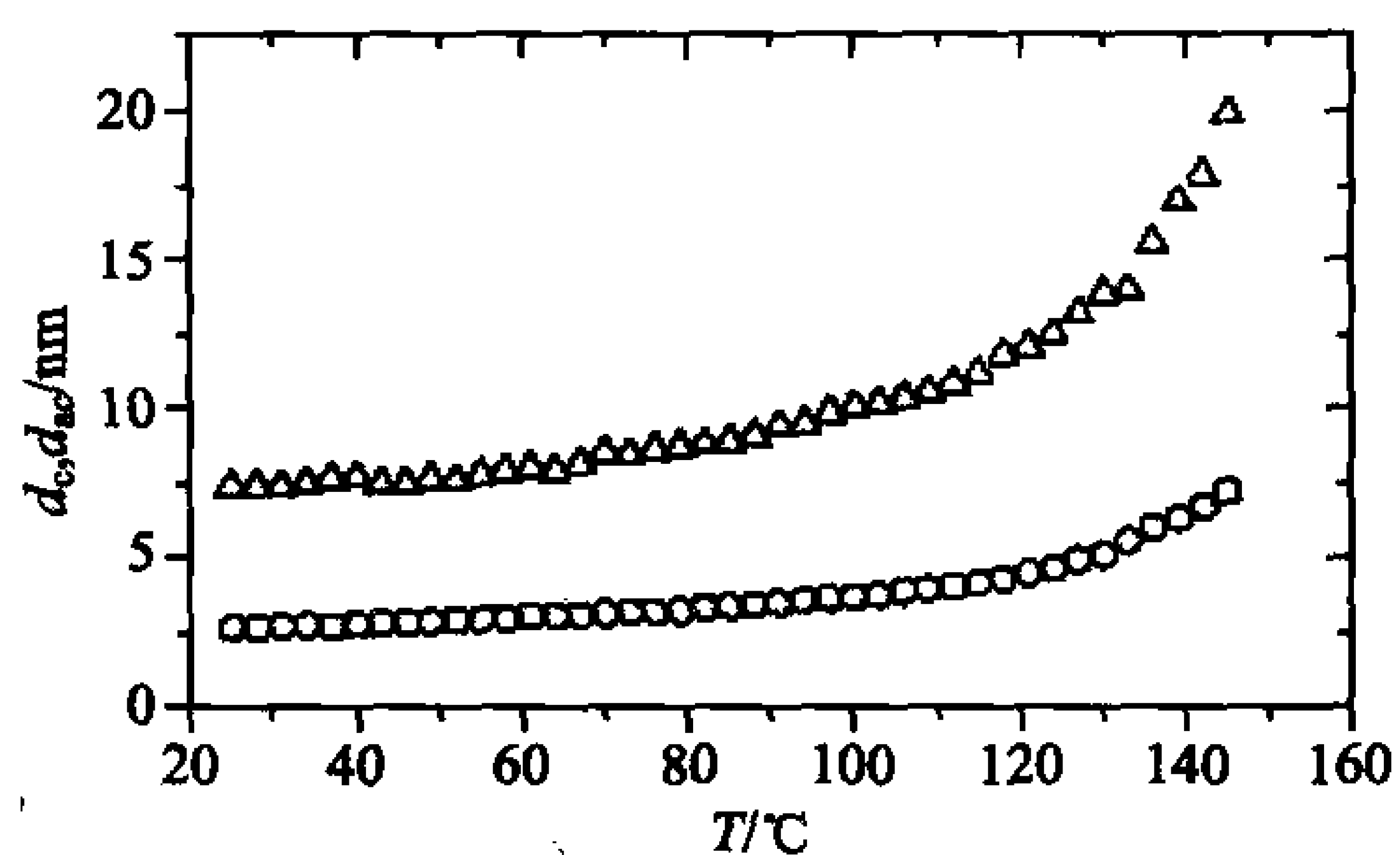


图 5.28　间规聚丙烯在 25℃结晶然后加热到熔体：晶体厚度 d_c（圆圈）和长周期 d_{ac}（三角）的温度依赖性[53]

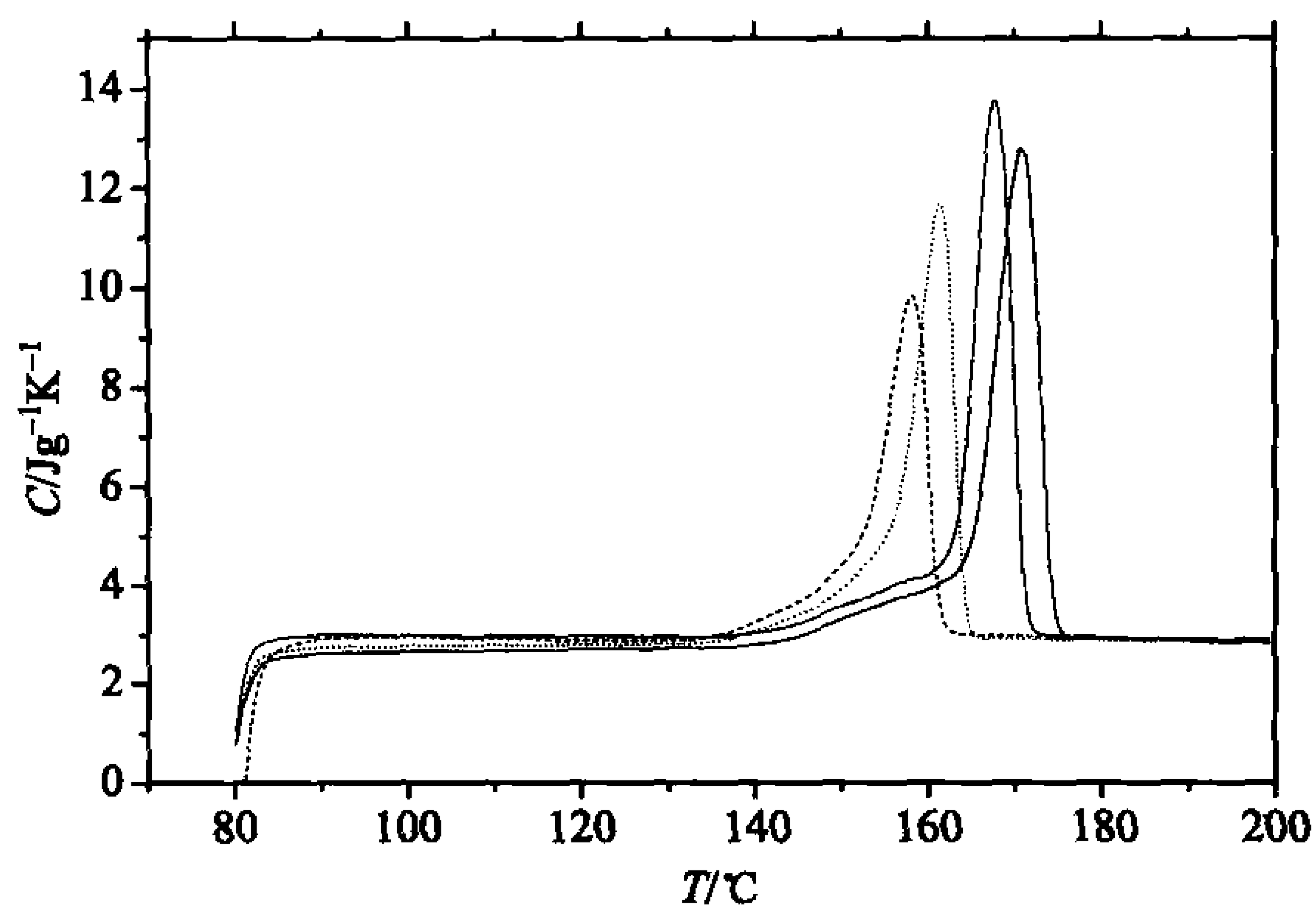


图 5.29　聚 L-乳酸，P(LcM1)LA（点划线），P(LcM3)LA（点线），P(LcM5)LA（虚线）：在 130℃等温结晶后得到的 DSC 加热曲线。Heck 和 Siegenführ，Universität Freiburg，2006

5.3　结构发展的定律

许多定律控制着高分子的结晶和熔融，主要考虑以下几点：

(1) 主要结构参数 d_c、d_{ac}、ϕ_c 随结晶温度的变化；

(2) 熔点对晶体厚度的依赖性；

(3) 重结晶过程中的结构变化；

(4) 生长速率的温度依赖性。

摩尔质量和统计性共聚物中共聚单元含量的影响也是重要的知识。以下的例子将证明其中的一些关系其实非常简单。

图 5.30 收集由间规聚丙烯及其所衍生的一些辛烯共聚物由依赖温度的 SAXS 实验得到的数据。样品在不同温度 T_{cr} 结晶然后加热到熔融态。由 SAXS 曲线可导出在 T_{cr} 和熔点 T_f 时的晶体厚度 d_c。图中使用中空的符号显示厚度倒数作为 T_{cr} 的函数，而在 T_f 测得的结果则使用填充的符号，这里的竖直线表示从 T_{cr} 加热到 T_f 不改变片晶的厚度。

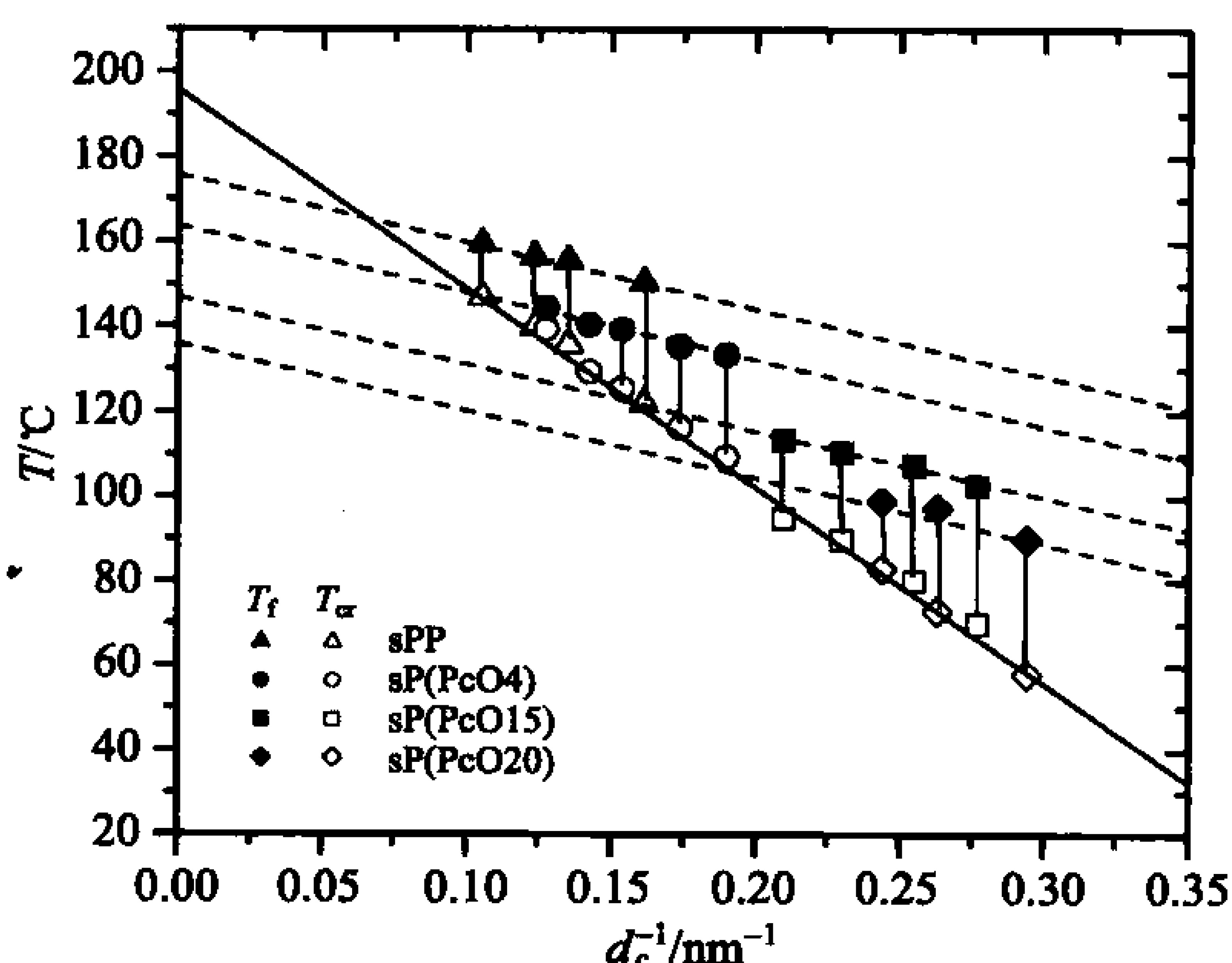


图 5.30　间规聚丙烯和 SP(P_cO_x)(x：辛烯单元质量百分数)唯一的结晶线(穿过中空符号)和一系列熔融线(穿过填充符号)[52]

由一系列虚线给出的不同样品的 T_f 与 d_c^{-1} 的关系可用**吉布斯-汤姆森公式(Gibbs-Thomson equation)**来描述。其表达由于晶粒有限尺寸所导致的熔点降低，推导如下。

已知一个单体在熔体和完善的无限大晶体中的吉布斯自由能 g_a 和 g_c，以及归属于处在表面上的某两个单体单元的剩余自由能 σ_e，在由 n 单体序列构成的晶体的熔点 $T_f(n)$ 处的平衡条件成为

$$g_c n + 2\sigma_e = g_a n \tag{5.15}$$

此方程结合 $g_a - g_c$ 的线性近似方程：

$$g_a - g_c \approx \Delta s_f (T_f^\infty - T) = \frac{\Delta h_f}{T_f^\infty}(T_f^\infty - T) \tag{5.16}$$

这里，Δs_f 和 Δh_f 分别指每个单体的熔融熵和熔化热。T_f^∞ 代表宏观尺寸样品的平**衡熔点(equilibrium melting point)**。这给出

$$T_f(n) = T_f^\infty - \frac{2\sigma_e T_f^\infty}{\Delta h_f}\frac{1}{n} \tag{5.17}$$

式(5.17)已知是吉布斯-汤姆森公式，描述晶粒在一个方向上的有限尺寸导致的熔点降低。它在给定的条件下成立，即结晶和熔融只出现在晶体侧表面以整个序列为单位进行贴附或脱附。图 5.30 的结果与式(5.17)一致。T_f 对 $d_c^{-1} \propto n^{-1}$ 作图确实产生笔直的**熔化线(melting line)**。d_c^{-1} 外推到零给出每个样品相应的平衡熔点。当共聚单元引入时，熔化线移向低温。共聚单元含量越高，移动就越多。这对应于 Raoult 定律所描述的低摩尔质量体系当溶质存在时的熔点降低。

结晶温度 T 与 d_c^{-1} 的关系则不同，所有共聚物的数据点都共同处在同一条独特的**结晶线(crystallization line)**上，即 d_c 简单地由公式

$$d_c^{-1} = C_c(T_c^\infty - T) \tag{5.18}$$

来决定。温度 T_c^∞(=195℃)在所有不同样品的平衡熔点 T_f^∞ 之上，结晶线与熔融线相互交叉。式(5.18)表达了这些点的位置特点。在实际条件下很少能达到较高的温度，然而可以知道晶体厚度对结晶温度的依赖性发生变化，这样 d_c^{-1} 值总是保持在熔化线之下。

上面已经提到，在结晶范围的低温区结晶之后的样品加热时总是伴随着持续的重结晶过程直到最后熔化。图 5.31 从图 5.28 读取间规聚丙烯的晶体厚度数据，与结晶温度 70℃测量得到的第二组数据一起按 d_c^{-1} 对 T 作图。它也包括图 5.30 中的结晶线。此图显示另一个重要特征，即**重结晶线(recrystallization line)**。在经过一些初步变化后达到这条线时，这条线控制 d_c^{-1} 的进一步变化，它对所有结晶温度有效，也似乎普遍地对所有样品有效。重结晶线由方程

$$d_c^{-1} = C_r(T_c^\infty - T) \tag{5.19}$$

给出。它同样包括 T_c^∞(这里 195℃)作为极限温度，但斜率与结晶线($C_r < C_c$)不同。由星形符号所指示的最终熔化出现在重结晶线与熔化线相交的温度。

作为第二个例子，图 5.32 显示对聚己内酯做类似实验的结果。同样可见 d_c^{-1} 与结晶温度之间的线性关系(这里结晶线从 T_c^∞=135℃开始)，以及熔点与 d_c^{-1} 之间的另一个线性关系，与吉布斯-汤姆森定律一致。外推得到平衡熔点 T_f^∞=99℃(译者注：根据图 5.32 应为 98℃)。在 40℃以下结晶的样品在重结晶过程后都熔

化于 58℃。更高温结晶厚度则保持不变直到最终熔化。

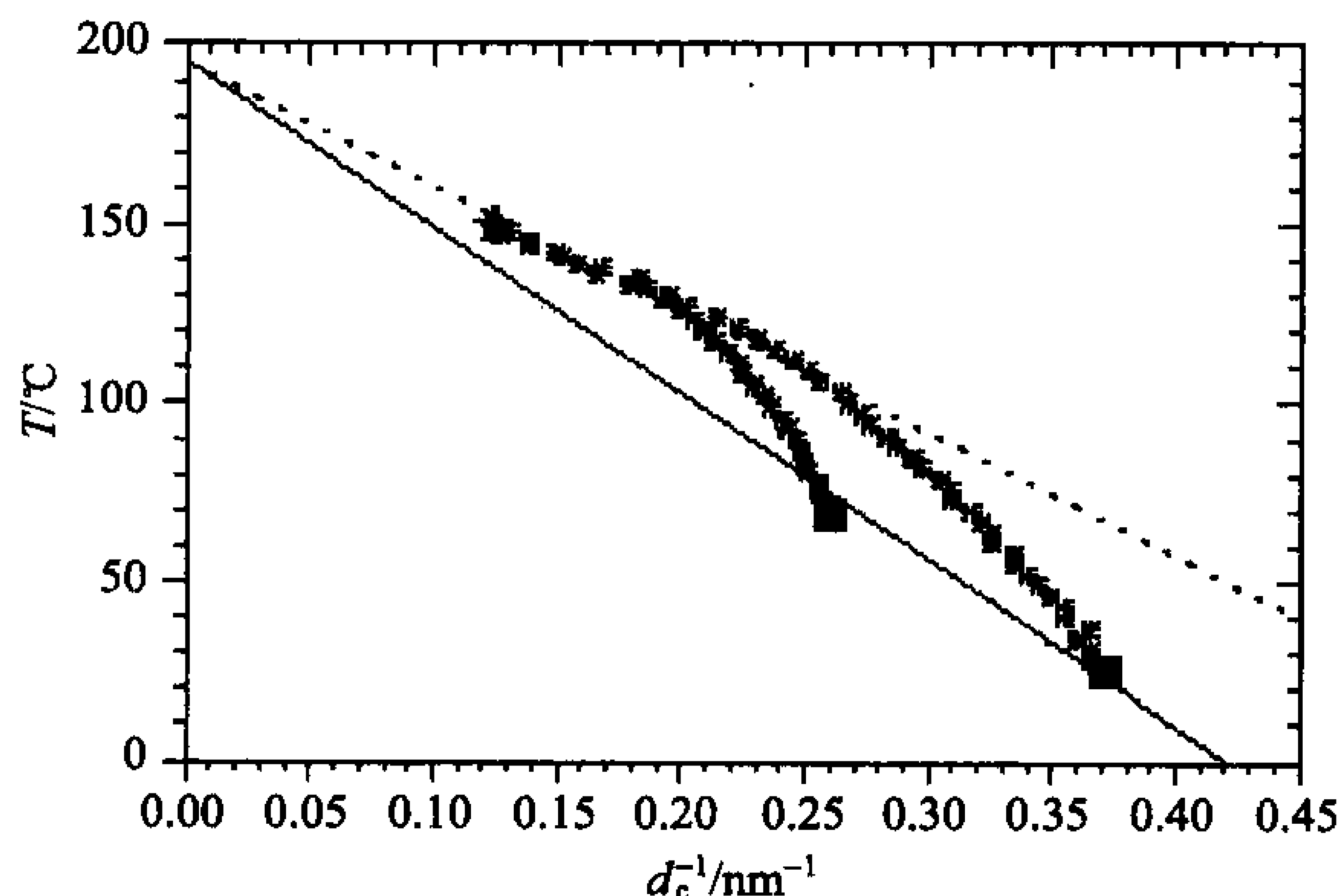


图 5.31　间规聚丙烯在 25℃和 70℃结晶，随后加热：在初期的晶体厚度倒数（填充的方块符号），重结晶过程和最后熔化（星形符号），来自图 5.30 的结晶线和控制重结晶的线（点状符号）[53]

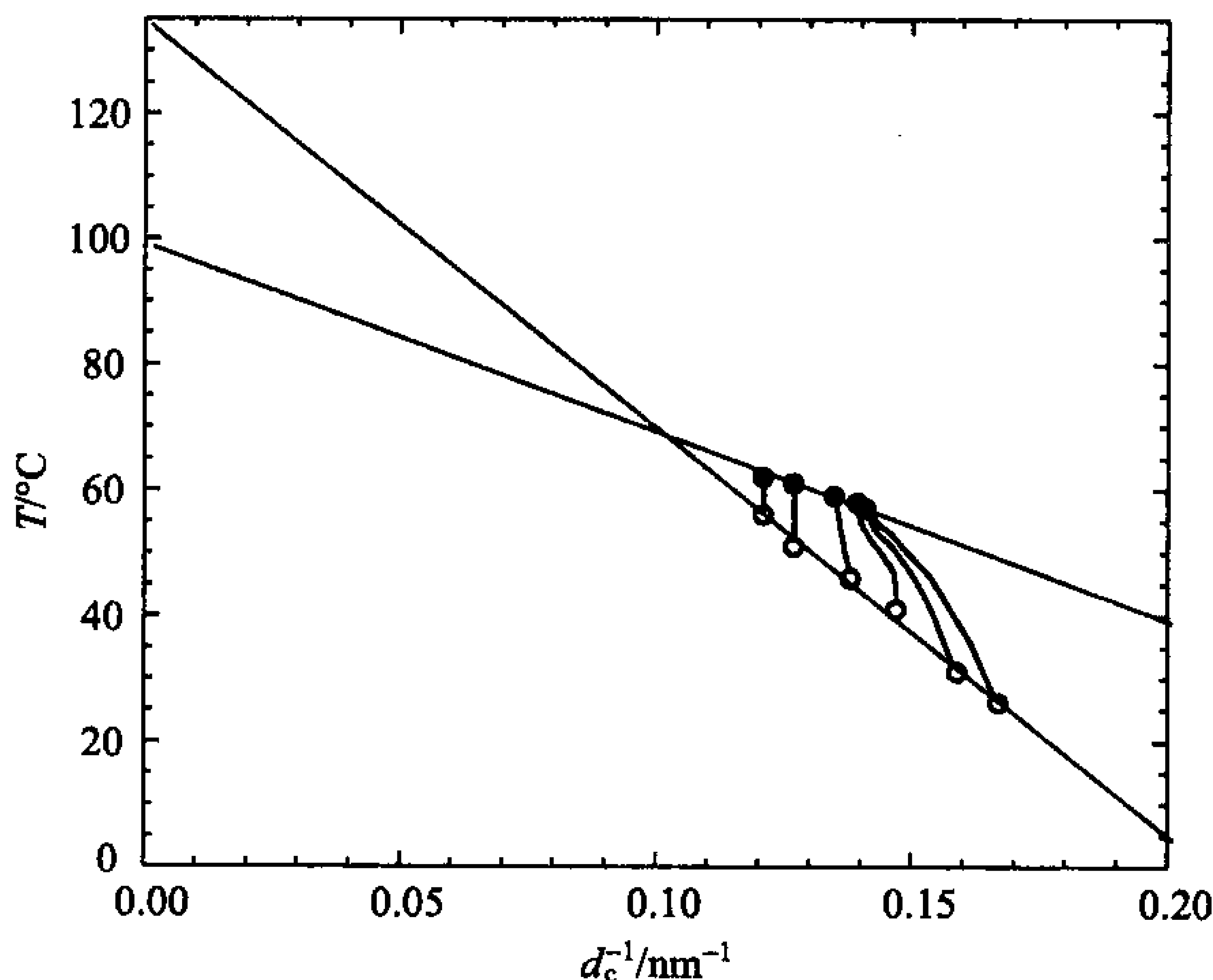


图 5.32　聚己内酯：结晶线（$T_c^\infty=135$℃）和熔融线（$T_f^\infty=98$℃）[54]

间规聚丙烯和聚己内酯代表典型的例子。实际上，本体高分子的结晶、重结晶和熔融总是在一个普遍适用的模式框架下被讨论。该框架在图 5.33 给出，参照了间规聚丙烯及其有关的统计性共聚物的数据。基于 $d_c^{-1}\sim T$ 相图，该模式总是包含三条线：

(1) 代表结晶温度与晶体厚度倒数 d_c^{-1} 关系的结晶线，由式(5.18)给出；

(2) 控制重结晶过程的重结晶线，由式(5.19)给出；

(3) 所有最终熔点 T_f 所处的熔融线，根据吉布斯-汤姆森公式由式(5.20)给出。

$$d_c^{-1} = C_f(T_f^\infty - T_f) \tag{5.20}$$

结晶线和重结晶线不随样品而变，即它们不受等规度或共聚单元含量的影响。另一方面，当链上化学无序增加时熔化线移向低温，斜率仍保持定值。熔化线和重结晶线相交于特定的温度和 d_c^{-1} 值。这个相交点在图 5.33 中示为 X_s，标志着重结晶过程的终点。如果晶体厚度的初始值在 X_s 的厚度值之上，重结晶不出现，样品直接熔化。如果初始厚度在临界值之下，重结晶过程在熔化之前发生。在加热时不管在哪里达到重结晶线，d_c^{-1} 都随着这条线的引导而变化。最终熔化的温度随不同样品 X_s 的位置而变化。

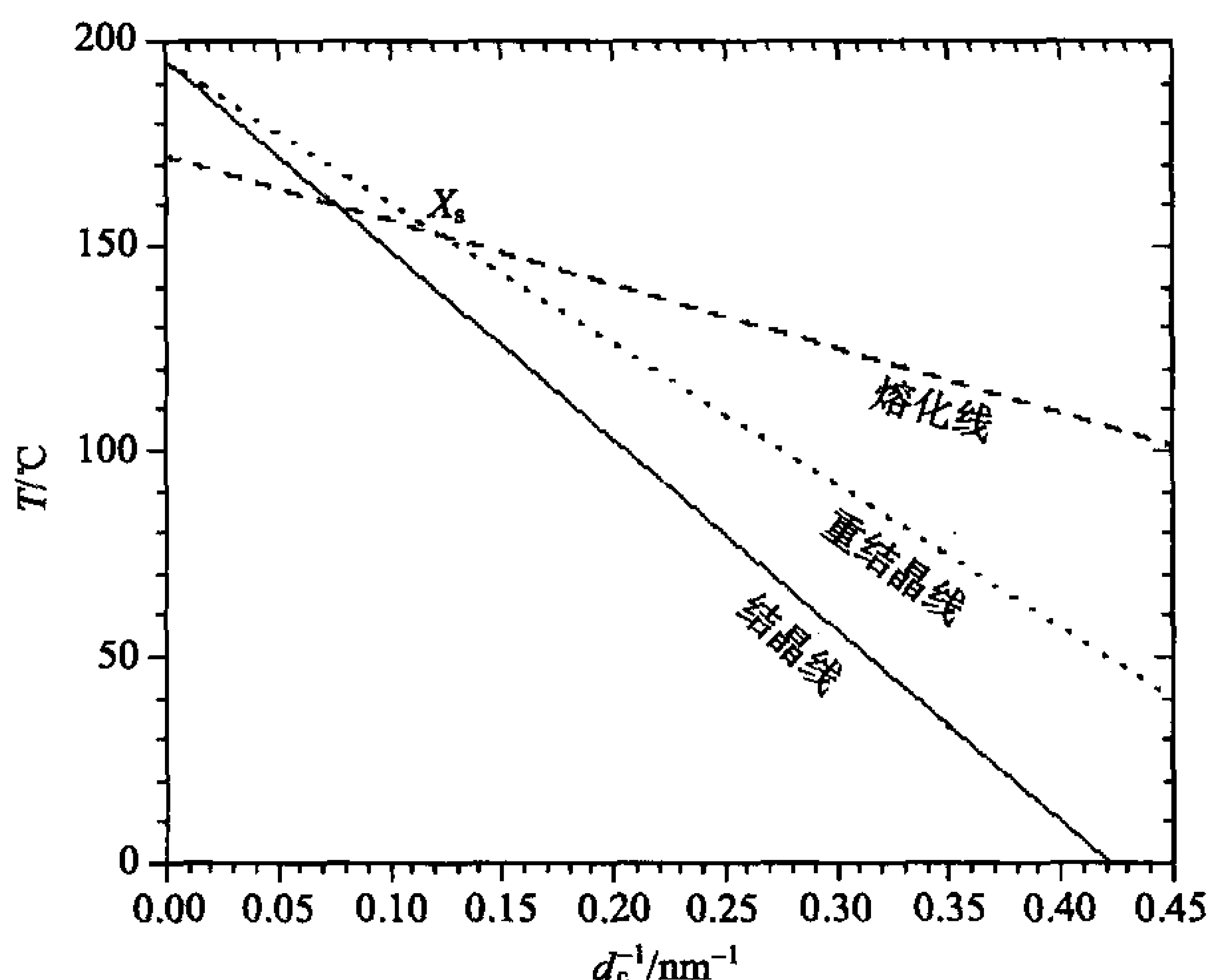


图 5.33　处理间规聚丙烯结晶、重结晶和熔融的一个普遍模式：共同的结晶线、共同的重结晶线、依赖样品的熔化线(这里是针对图 5.31 的样品)

晶体厚度以及长周期随结晶温度而变。但在等温结晶结束后确定的结晶度在很宽的温度范围内保持恒定。图 5.34 和图 5.35 再次参照一组间规聚丙烯及其共聚物和聚己内酯的数据，与 d_c 数据一起显示基于 SAXS 的**线性结晶度(linear crystallinity)**和由熔化热导出的结晶度的温度依赖性，可看到对每个样品，结晶度都是常数，其值随共聚单元含量增加而下降。

$$\phi_1 = \frac{d_c}{d_{ac}} \tag{5.21}$$

摩尔质量对半晶结构的影响是什么呢？图 5.36 给出一个代表性的结果：摩尔质量的增加导致无定形层厚度 d_a 的增加，但 d_c 不受影响，只依赖于结晶温度。数据分析显示长周期 $d_{ac}=d_a+d_c$ 与链在熔体中的尺寸 R_0 相当，

$$d_{ac} \cong R_0 \propto \sqrt{M} \tag{5.22}$$

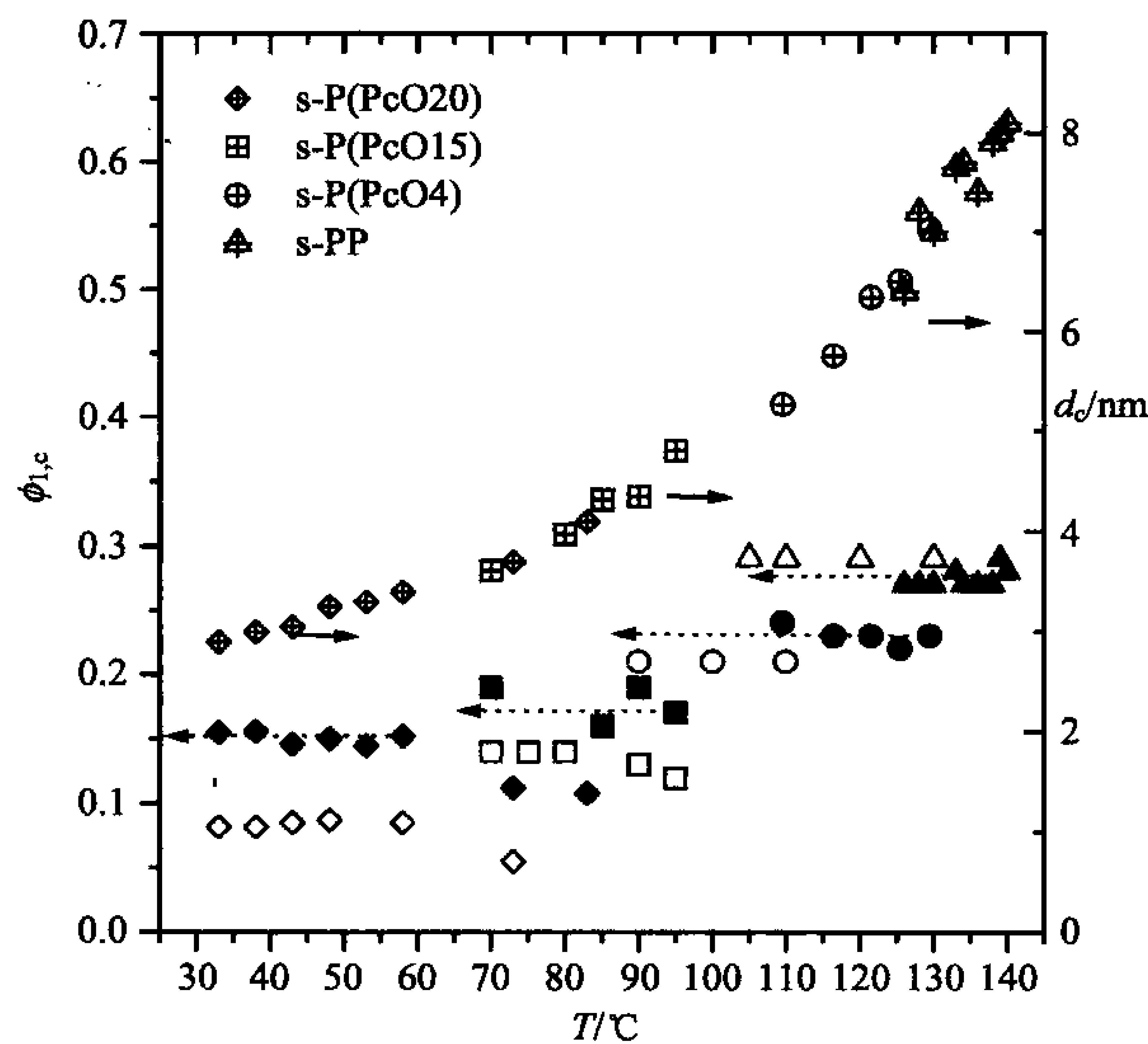


图 5.34　间规聚丙烯和 sP(P_cO_x)在不同温度结晶后的结晶度：由 DSC 熔化热导出的结晶度 ϕ_c(中空符号)和由 SAXS 测定的线性结晶度 ϕ_l(填充符号)以及 d_c 的温度依赖性(交叉符号，右轴)[54]

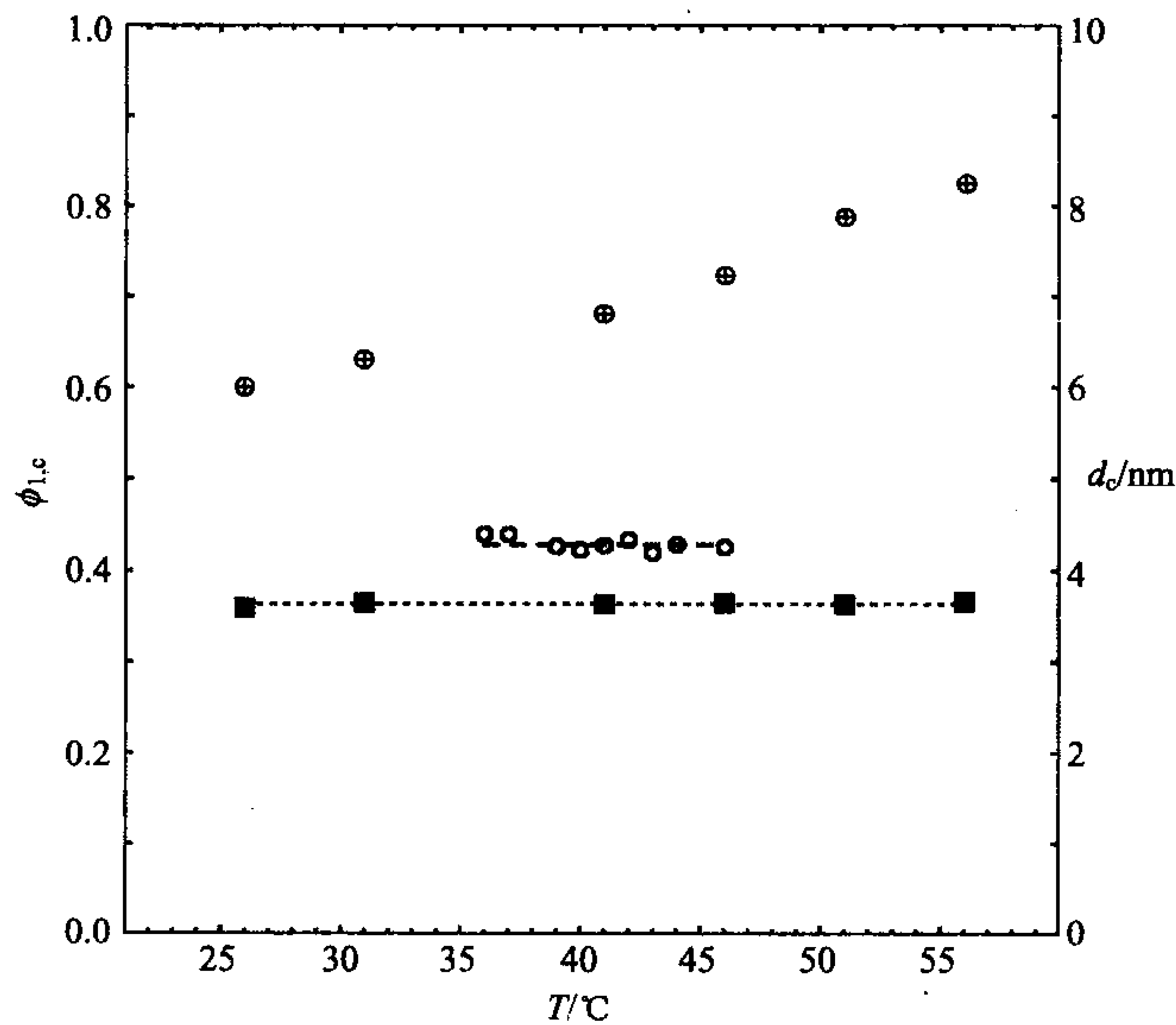


图 5.35　聚已内酯在不同温度 T 结晶后的结晶度：由 DSC 信号导出的重量分数结晶度 ϕ_c(中空符号)和由 SAXS 测定的线性结晶度 ϕ_l(填充符号)以及 d_c 的温度依赖性(交叉符号，右轴)[54]

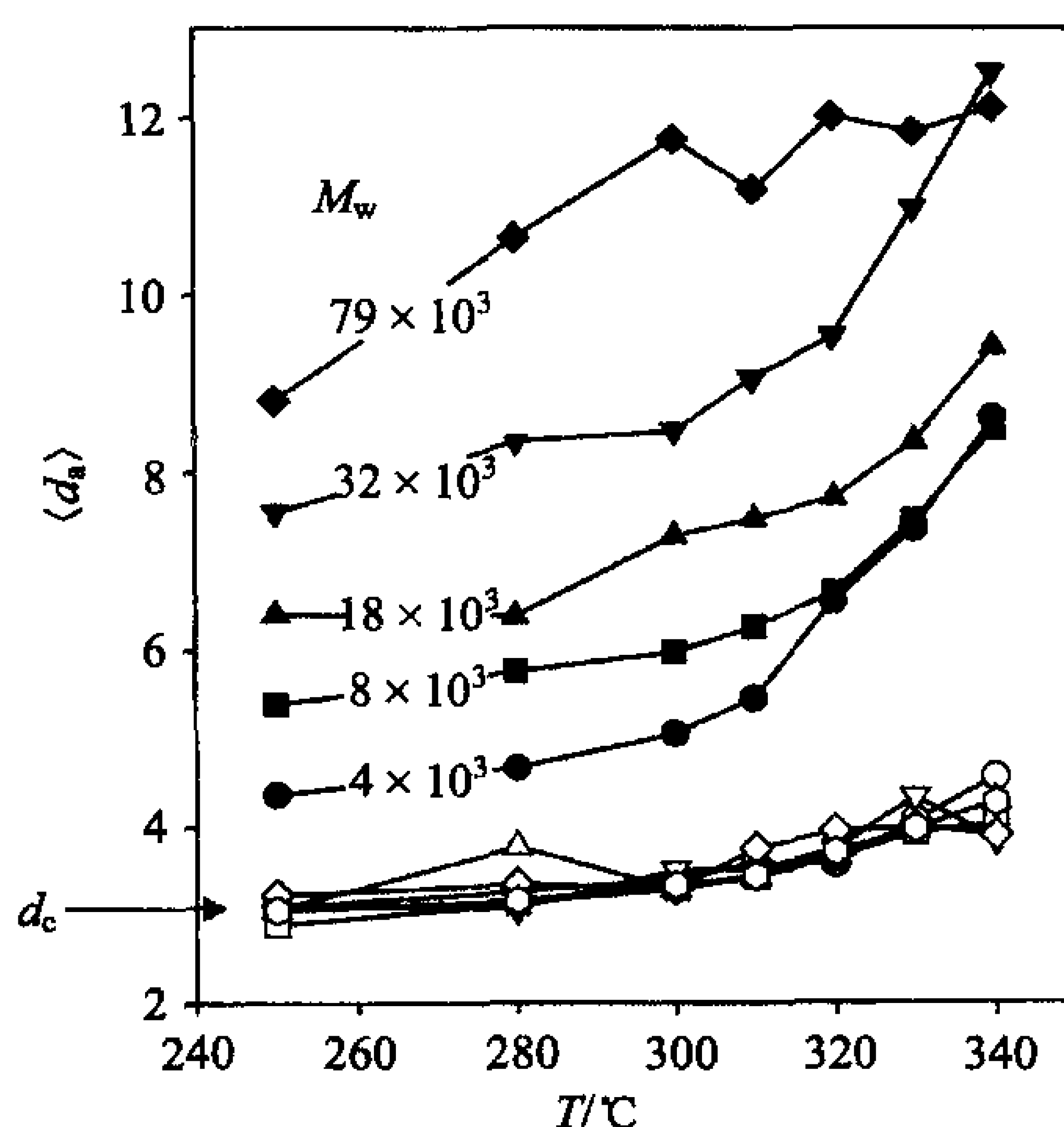


图 5.36　聚醚醚酮 PEEK 级分在各种温度 T 结晶：不同摩尔质量晶粒厚度 d_c 和无定形晶间层厚度 d_a 的温度依赖性。由 Dosiere 等得到[55]

这个关系指出一条链如果包括一个晶粒中的一个或更多序列，常常不再参与另一个晶粒，相邻的晶粒就这样保持线团直径数量级的距离。

前面提到过，片晶拥有小晶块亚结构。**小晶块直径(block diameter)**一般可由 WAXS 图案 hk0 衍射线宽 Δq_{hk0} 来得到。这里应用 **Scherrer 方程(Scherrer equation)**

$$D_{hk0}=\frac{2\pi}{\Delta q_{hk0}} \tag{5.23}$$

(q 是散射矢量，Δq_{hk0} 表示积分线宽)。图 5.37 给出由此所得的直径。再次依据一组不同的间规聚丙烯及其共聚物。给出的长度由 200 衍射线宽导出，即它们沿着垂直于 200 晶格面的方向。可以看到所有点 $D_{200}^{-1}(T)$ 处在一条共同线上。这条线延伸出去再次终止于 $T_c^{\infty}=195$℃，就像间规聚丙烯结晶线(也包括在图中)。

只在很小的温度间隙，**生长速率(growth rate)**按照式(5.14)变化，具有一个实际上恒定的活化能。图 5.38 覆盖聚己内酯较大的间隙，显示由偏光显微镜测定的球晶生长速率 u，u 在 nm/s 范围。lg(u)对 T 曲线的弯曲指出变化的活化位垒。代表实验数据的线可表达为

$$u=u_0\exp\left(-\frac{T_A}{T-T_V}\right)\cdot\exp\left(-\frac{T_G}{T_{zero}-T}\right) \tag{5.24}$$

在实验的温度范围起主要作用的是带参数 T_G 和 T_{zero} 的第二项指数因子。T_{zero} 是**零生长速率温度(zero growth temperature)**。根据式(5.24)，u 趋向零，即靠近 T_{zero} 时位垒高度发散。与图 5.32 相比较显示 T_{zero}(=77℃)在聚己内酯平衡熔点 20℃以下。

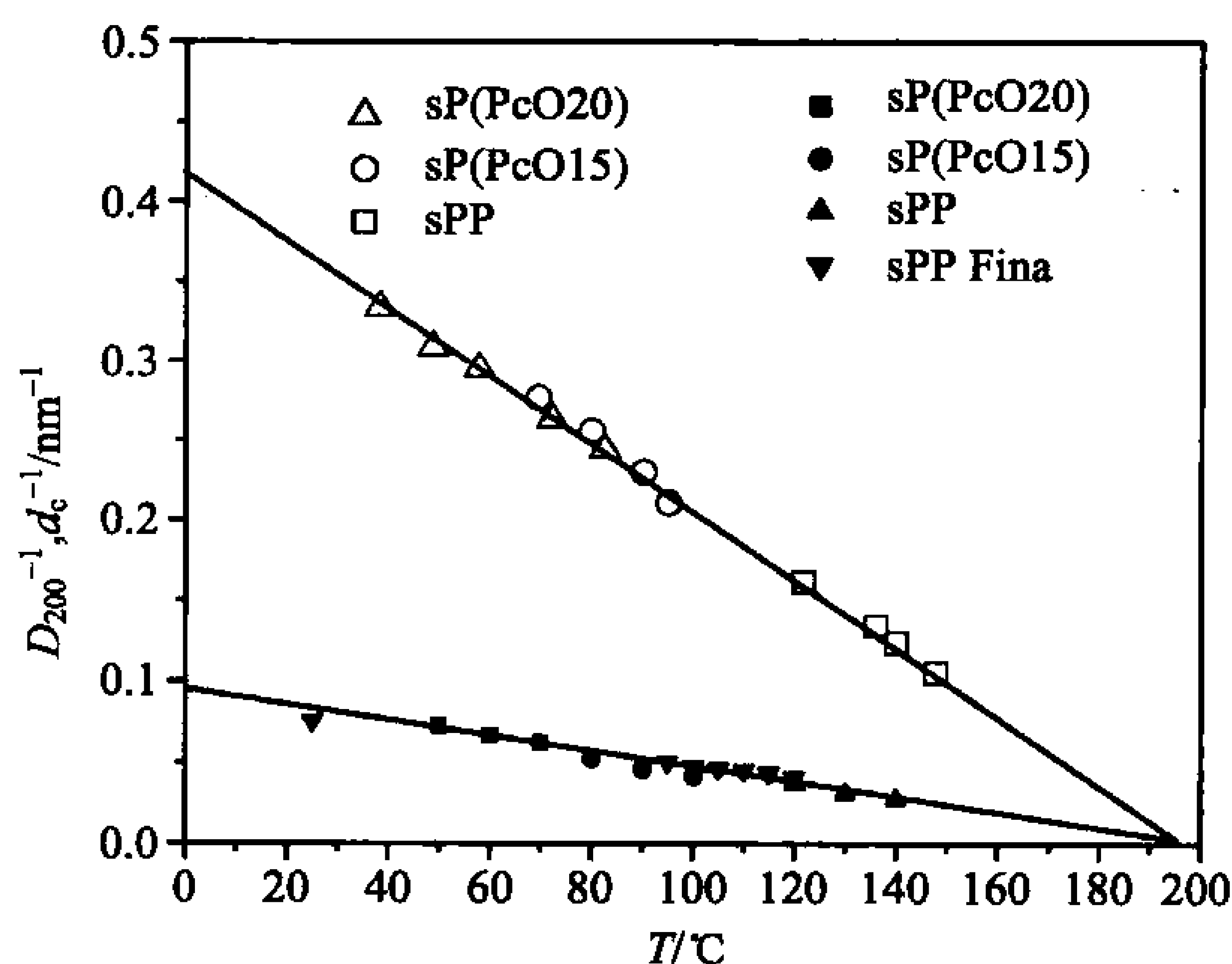


图 5.37 在各种温度 T 结晶的不同间规聚丙烯样品[sPP, sP(PcO_x)]和商业化间规聚丙烯 Fina：SAXS 测定的 d_c^{-1} vs T 结晶线（中空符号）和 200 衍射线宽导出的侧向相干长度倒数 D_{200}^{-1}（填充符号）[56]

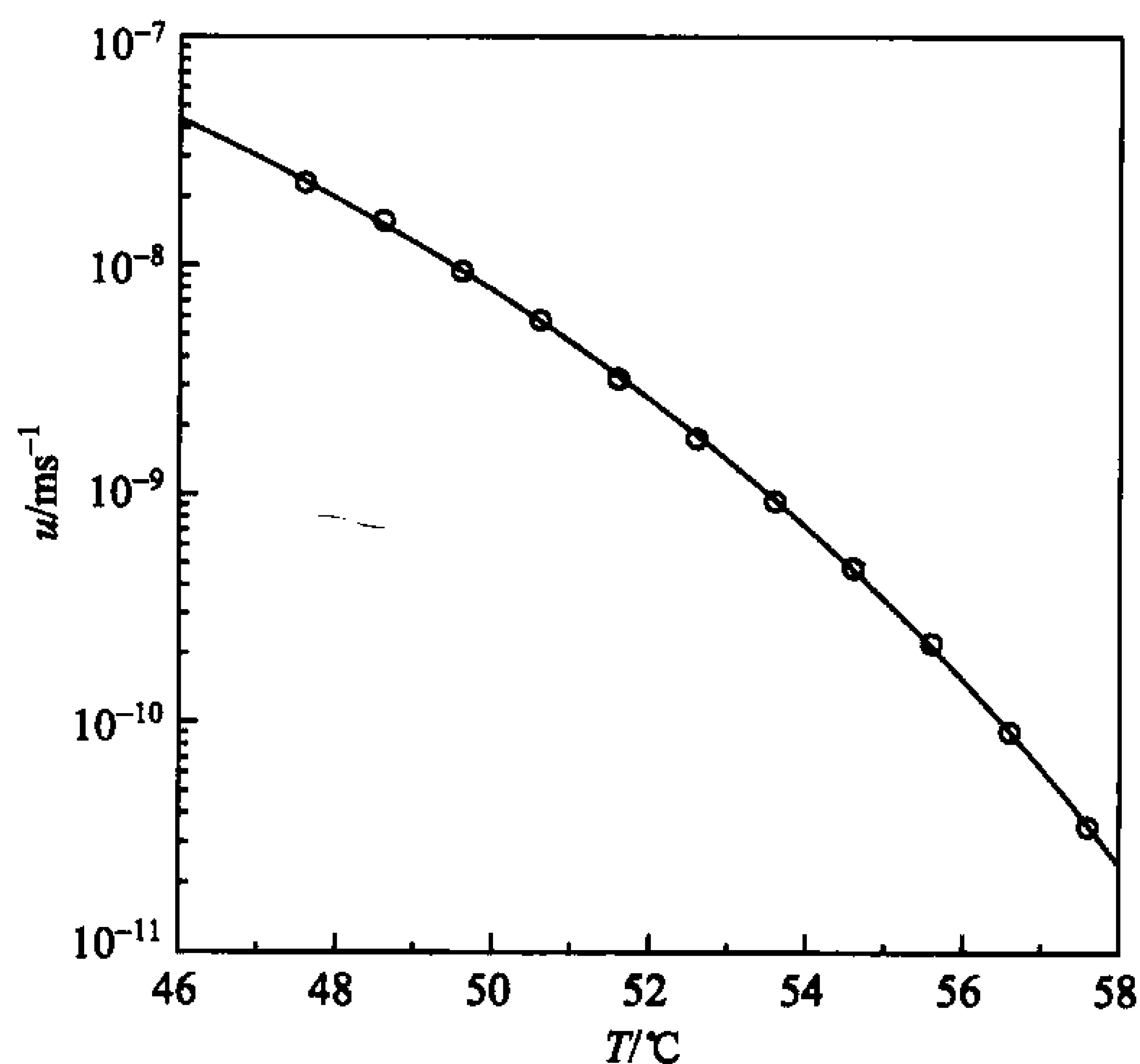


图 5.38 由偏光显微镜测定的聚己内酯球晶径向生长速率的温度依赖性。由式(5.24)表示，$T_A=1350$K，$T_V=-110$℃，$T_G=443$K，零生长速率温度 $T_{zero}=77\pm1$℃[57]

带参数 T_V 和 T_A 的第一项指数因子对图 5.38 中的数据只有微弱的影响，但在整个 u 对温度依赖性向下接近玻璃化转变温度时其作用就清楚地显露出来。如图 5.18 三个样品所示，其描述接近玻璃化转变时由于链段在熔体中运动减慢所引

起的在低温侧的 u 快速降低。在后面的章节，特别是 6.3.2 节，我们再关注这一减慢现象，而这里我们只引用主要结果。在熔体中链段经历由于接触相邻链段而带来的摩擦力，其在冷却时逐步增大。这一增大可以用 Vogel-Fulcher 方程很好地描述[式 6.126)]，即

$$\zeta \propto \exp\left(\frac{T_{\mathrm{A}}}{T - T_{\mathrm{V}}}\right) \tag{5.25}$$

ζ 是**链段摩擦系数(segmental frictional coefficient)**，其倒数决定了影响 u 的链段活动能力。Vogel 温度 T_{V} 处在玻璃化转变温度之下 30～70℃，T_{A} 是活化温度，其特征值在 1000～2000K 范围。根据式(5.24)，相似的函数依赖性在低温和高温侧都存在，但出自不同的物理机理。给出的例子具有代表性，各种结晶高分子体系的实验显示式(5.24)总是对生长速率数据提供一个满意的描述。

多阶段模型

什么是图 5.33 中 $T \sim d_{\mathrm{c}}^{-1}$ 相图所显示的线性依赖性的物理背景，即结晶和重结晶线的意义呢？首先，结晶和熔化线的不同证明不同的定律控制本体高分子的结晶和熔融。这里结晶和熔融不是相互可逆的过程。熔融是链序列从晶体侧表面到熔体的直接转化，而晶体的形成显然走了另一条路径。特征的表现是 d_{c} 与等规度和共聚单元含量无关，d_{c} 受温度 T_{c}^{∞} 控制，而后者不同于平衡熔点。这表明路径中包含了结构介于晶体和熔体之间的转变相。

图 5.39 以草图示意多阶段模型的一种可能途径。具有**中介相(mesomophic)**内部结构的薄层在晶体侧表面和熔体之间形成，被取向附生力所稳定。所有的立构缺陷和共聚单元在生长前沿已被排斥出去。高的内部活动允许该层自发增厚至临界值，其中核心区域以形成小晶块的方式结晶。最后一步，小晶块的表面区域从无序开始完善，进一步地稳定化。

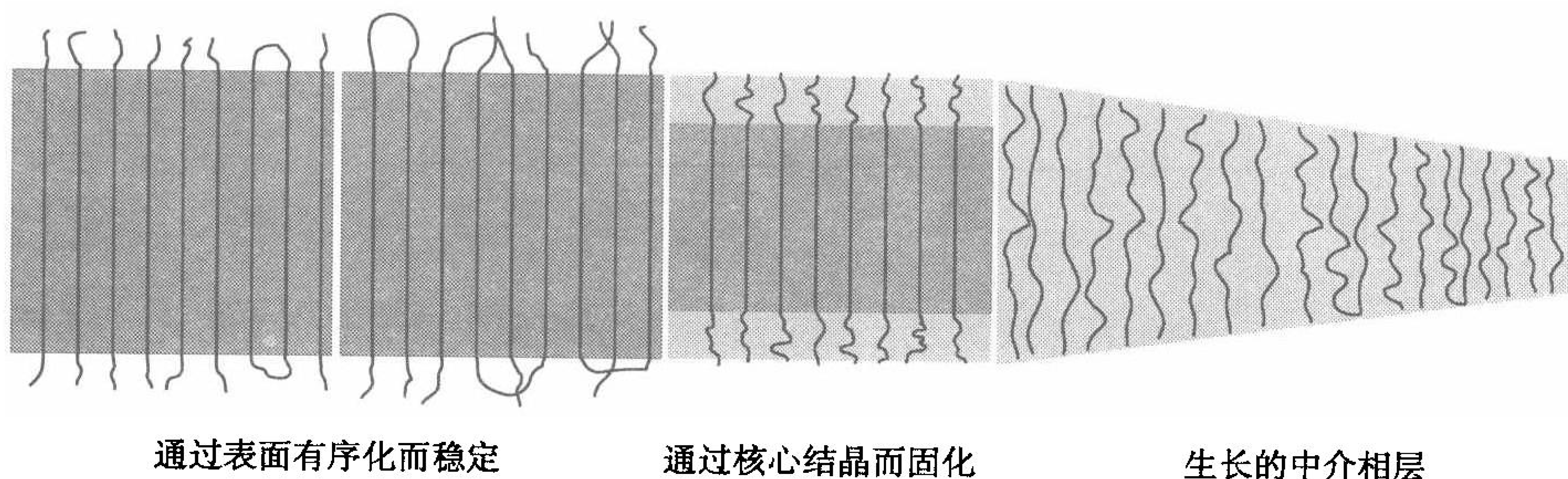


图 5.39 多阶段模型：高分子晶粒生长时所走的一种可能途径

图 5.40 描述了中介相可以介入并影响结晶过程的热力学条件。示意图给出了结晶相(标为 c)和中介相(标为 m)与熔体(标为 a)的化学势不同：

$$\Delta g_{ac} = g_c - g_a$$
$$\Delta g_{am} = g_m - g_a \tag{5.26}$$

从高温区穿过平衡熔点（现标为 T_{ac}^{∞}）时，结晶相的化学势降到熔体之下，中介相则需要一个更低的温度 T_{am}^{∞}，其化学势才降到熔体之下。图中还包括一个温度 T_{mc}^{∞}，其代表中介相与结晶相之间的虚拟温度。转变温度有以下次序：$T_{mc}^{\infty} > T_{ac}^{\infty} > T_{am}^{\infty}$。由于晶体的化学势总是在中介相之下，中介相在宏观体系中只是亚稳的。然而，对于尺寸在纳米范围的小物体，稳定性可以反转。由于通常较低的表面自由能，薄的中介层可以比相同厚度的晶粒有更低的表面自由能，热力学把三个转变温度 T_{mc}^{∞}、T_{ac}^{∞}、T_{am}^{∞} 与转变热 $\Delta h_{ca} = h_a - h_c$ 和 $\Delta h_{ma} = h_a - h_m$ 相联系。由于 Δg_{am} 和 Δg_{ac} 的斜率由熵变 $\Delta s_{ma} = s_a - s_m$ 和 $\Delta s_{ca} = s_a - s_c$ 相应给出，我们可以写出

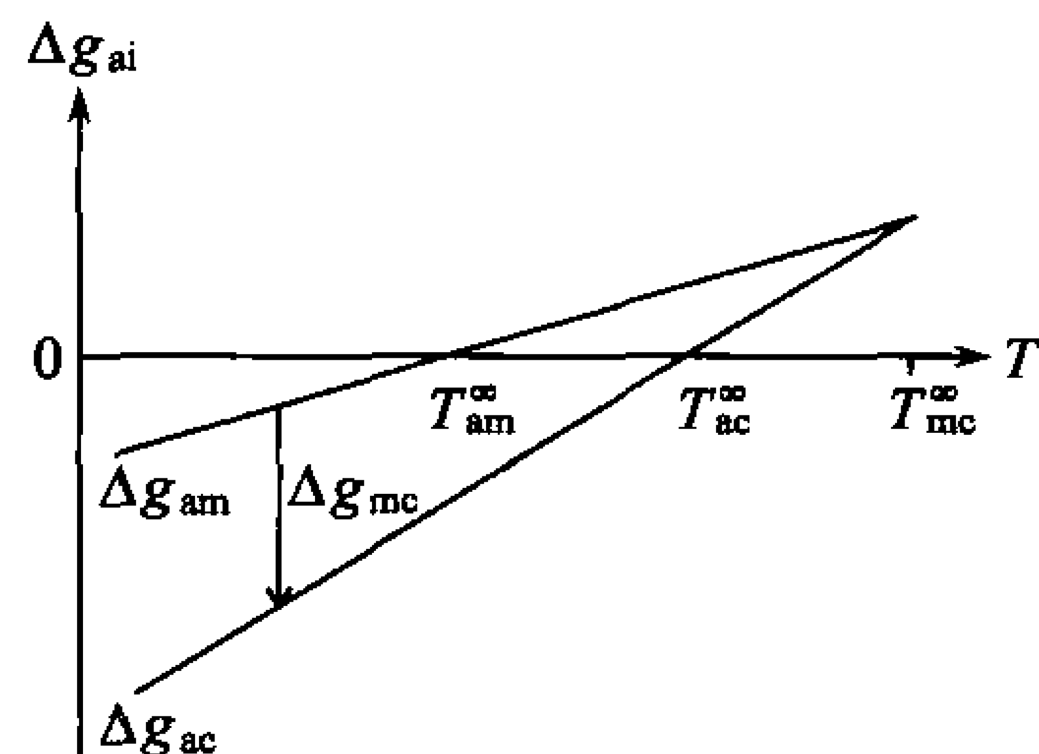


图 5.40　结晶高分子所假设的热力学条件：中介相和结晶相的化学势的温度依赖性。化学势参考熔体的化学势，标为 Δg_{am} 和 Δg_{ac}

$$(T_{mc}^{\infty} - T_{ac}^{\infty})\Delta s_{ca} = (T_{mc}^{\infty} - T_{am}^{\infty})\Delta s_{ma} \tag{5.27}$$

这样得到

$$\frac{\Delta h_{ma}}{\Delta h_{ca}} \approx \frac{\Delta s_{ma}}{\Delta s_{ca}} = \frac{T_{mc}^{\infty} - T_{ac}^{\infty}}{T_{mc}^{\infty} - T_{am}^{\infty}} \tag{5.28}$$

有可能构造一个热力学模式显示图 5.33 的特征，即结晶线和重结晶线（都不受共聚单元和立构缺陷的影响）以及熔化线。要处理四个不同的相：

(1) 无定形熔体；

(2) 中介相层。

以及两个小晶块状的晶粒的有限尺寸状态，即

(1) 原生晶体（标为 Cn）；

(2) 稳定晶体（标为 Cs）。

图 5.41 显示的模式描画出这些相的**稳定范围（stability ranges）**和**转变线（transition lines）**。同图 5.33 一样，此相图中的变量为温度和晶体厚度倒数。厚度由每个链茎杆（stem）的结构单元数 n 给出，即 $n = d_c/\Delta z$。Δz 表示每个结构单元增加的茎杆长度。转变线标为 T_{mcn}、T_{acn}、T_{mcs}、T_{acs}、T_{am}，所有都被理解为 n^{-1} 的函数，其代表由热力学决定的平衡。T_{acs} 等同于吉布斯-汤姆森熔化线，所以由式（5.16）给出：

$$T_{ac}^{\infty} - T \approx \frac{2\sigma_{ac_s} T_{ac}^{\infty}}{\Delta h_{ca}} \frac{1}{n} \tag{5.29}$$

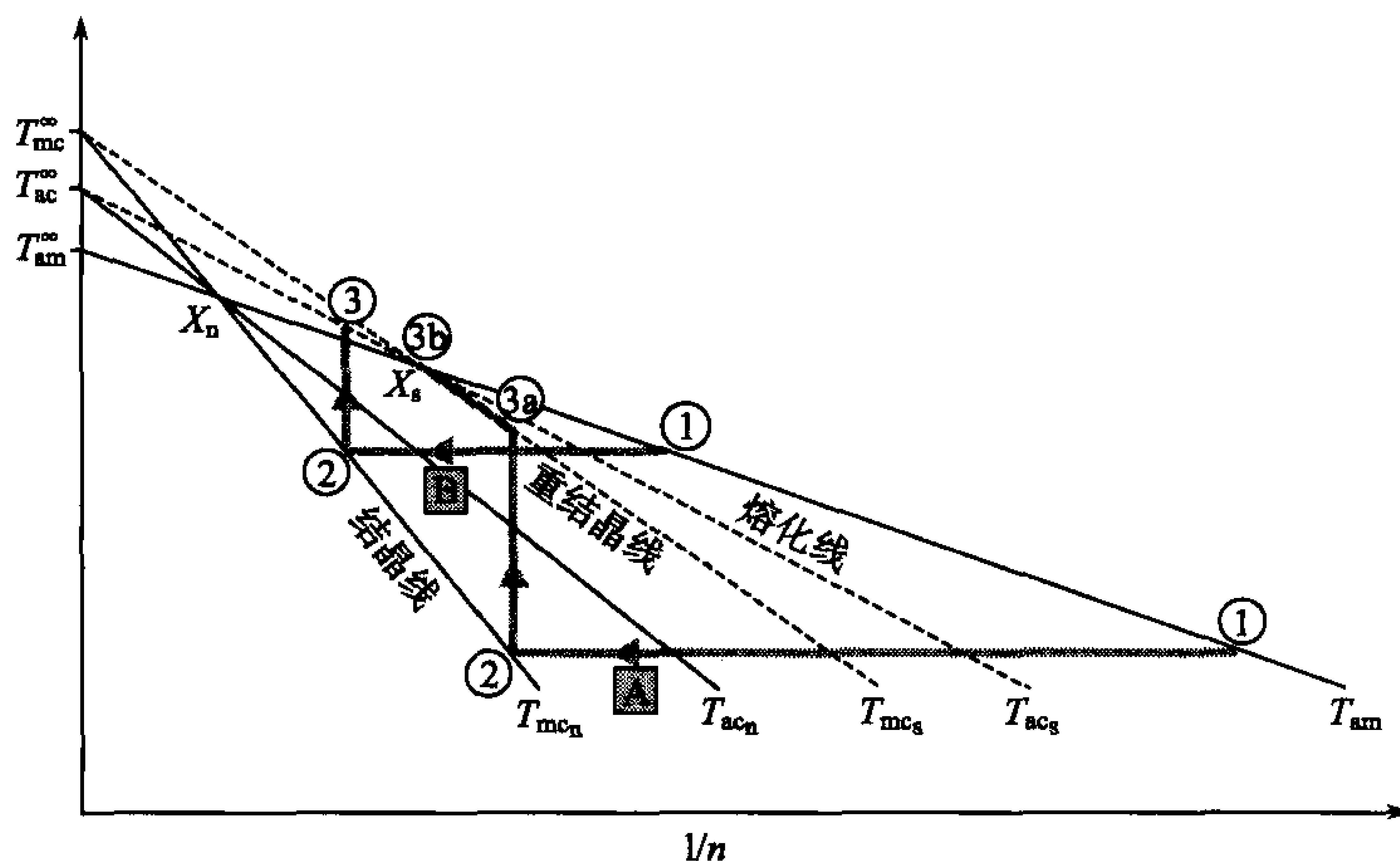


图 5.41　$T\sim n^{-1}$相图表示熔体(标为 a)中的高分子层历经三相：中介相(m)、原生晶(Cn)和稳定晶(Cs)。依赖于尺寸的相转变线。等温结晶随后加热的两条路线：A(低结晶温度)和 B(高结晶温度)

(T_f^{∞}重命名为 T_{ac}^{∞}，Δh_f 为 Δh_{ca}，σ_e 为 σ_{acs})。以类似的方式推导其他依赖于尺寸的相变的表达式可以得到对应 T_{mcn}的方程式：

$$T_{mc}^{\infty}-T\approx\frac{(2\sigma_{ac_n}-2\sigma_{am})T_{mc}^{\infty}}{\Delta h_{cm}}\frac{1}{n} \tag{5.30}$$

和对应 T_{mcs}的方程式：

$$T_{mc}^{\infty}-T\approx\frac{(2\sigma_{ac_s}-2\sigma_{am})T_{mc}^{\infty}}{\Delta h_{cm}}\frac{1}{n} \tag{5.31}$$

σ_{am}和 σ_{can}表示相应的表面自由能，T_{am}线指熔体和中介相层之间的转变，相应地被描述为

$$T_{am}^{\infty}-T\approx\frac{2\sigma_{am}T_{am}^{\infty}}{\Delta h_{ma}}\frac{1}{n} \tag{5.32}$$

此线从温度 T_{am}^{∞}开始。

此模式证明：

(1) T_{mcn}为结晶线，即实验关系式(5.18)和式(5.30)；

(2) T_{mcs}为重结晶线，即式(5.19)及理论表达式(5.31)。

这意味着 T_c^{∞}，晶体厚度的控制温度，被设为等于转变温度 T_{mc}^{∞}。

特别重要的是**三相点(triple points)**X_n 和 X_s。在 X_n 处，中介相层和原生晶具有与熔体一样的吉布斯自由能。在 X_s 处，稳定晶粒也有这样的相等关系。X_n 和 X_s 的位置控制等温结晶以及随后加热所发生的一切。与实验一致，此模式预测两

种不同的情景，在图中相应例示为路线 A 和 B。通过高温结晶实现的路线 B 如下：在进入口，标为 1，链从熔体中贴附到具有最小厚度的中介相层的前沿。此层自发地增厚直到在点 2 接触到转变线 T_{mcn}，此处立即形成原生晶。随后的稳定化将它们转变成较低的自由能态，三相点移向 X_s。加热时晶粒保持稳定直到上升至与晶体熔化相联系的转变线 T_{acs}。路线 A（低结晶温度）则不同：开始是相同的——开始在点 1，链序列贴附在自发增厚的中介相层，然后达到 T_{mcn}时生成原生晶，接着稳定化。当加热稳定晶体时，它们起先保持其结构，但是随后将首先遇到与向中介相态转变而非熔化有关的转变线 T_{mcs}，继续加热的后果是经过中介晶的持续的重结晶（3a 到 3b）。这一过程结束在三相点 X_s，此处晶体熔化。

在决定生长速率的式(5.24)中第二指数因子所显示的依赖温度的活化位垒的本质是什么？特别地，零生长速率温度 T_{zero}的意义是什么？在这一节中所描述的模型包含了一个可能的答案。图 5.39 所示的系列步骤包括几个活化位垒。第一步，链序列挂靠在中介相层的生长前沿，可能是主要步骤。有观察支持这一假设。卷曲在熔体中的序列在进入生长着的中介相层之前，必须通过转化为挂靠所需要的总体链伸直的形式而活化，所以中介相层与晶体不同，允许构象的变化。链伸直必须至少达到由中介相层的初始厚度给出的长度。在这样的序列中的单体数 n^* 由式(5.32)决定，即

$$n^* = \frac{2\sigma_{am} T_{am}^{\infty}}{\Delta h_{ma}} \frac{1}{T_{am}^{\infty} - T} \tag{5.33}$$

由于链伸直导致正比于序列长度的熵降低，其引入一个熵活化位垒

$$-\frac{\Delta S}{k} \propto n^* \tag{5.34}$$

位垒的转变以一定概率发生

$$\exp\frac{\Delta S}{k} = \exp\left(-\frac{\text{const}}{T_{am}^{\infty} - T}\right) \tag{5.35}$$

如果 T_{zero}与 T_{am}^{∞}等同，这与式(5.24)给出的实验结果一致。然后，到 T_{am}^{∞}的距离控制高温区高分子晶粒的生长速率。

将此模式应用于实验结果如体系的结晶、熔化和重结晶线，零生长速率温度以及测得的熔化热可给出平衡关系所包含的热力学参数。图 5.42 再次显示从图 5.32 得来的聚己内酯数据，并补上重结晶线和 $a \rightarrow m$ 转变线，后者被 T_{am}^{∞}($=T_{zero}$) 和 X_s 的位置所固定。从图中所收集到的数据示于表 5.1 中。熔化热 Δh_{ca} = 17.9kJ · mol^{-1} $C_6H_{10}O_2$ 从文献中获得。转化热 Δh_{ma} = 11.4kJ · mol^{-1} $C_6H_{10}O_2$ 从式(5.28)而来，三个表面自由能从相应转变线斜率推导而来。数据指出中介相更像晶体而非熔体。

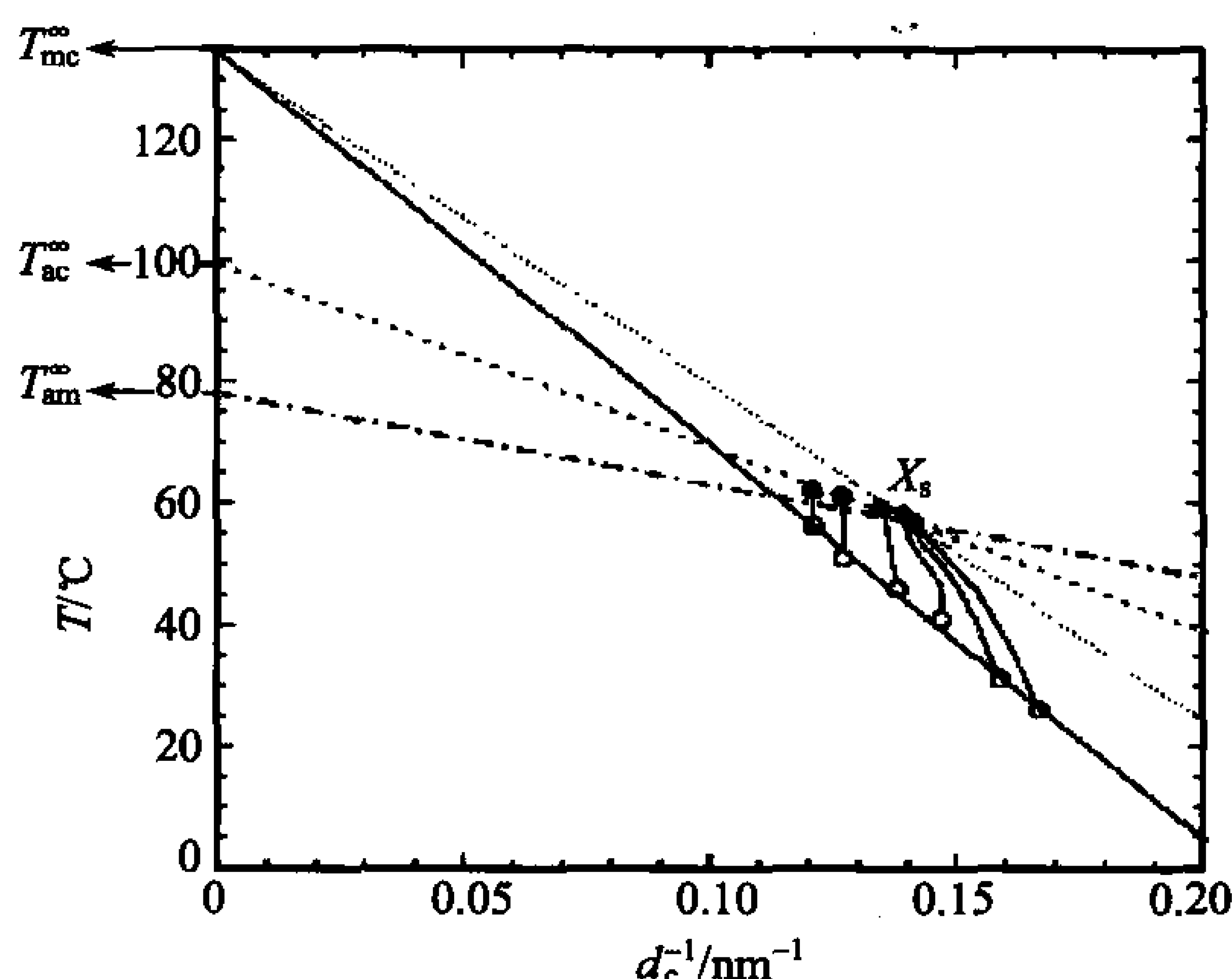


图 5.42　聚己内酯：由 SAXS 测得的结晶线、重结晶线（点符号）和熔化线（虚线），以及零生长速率温度 T^{∞}_{am}（从图 5.38）和 $a\to m$ 转变线（点划线）

表 5.1　聚己内酯：从实验推算而得的热力学数据

T^{∞}_{mc}/℃	T^{∞}_{ac}/℃	T^{∞}_{am}/℃	Δh_{ca}/kJ·mol^{-1}($C_6H_{10}O_2$)	Δh_{ma}/kJ·mol^{-1}($C_6H_{10}O_2$)	σ_{ac_n}/kJ·mol^{-1}	σ_{ac_s}/kJ·mol^{-1}	σ_{am}/kJ·mol^{-1}
135	99	78	17.9	11.4	9.7	8.4	2.5

5.4　次级结晶的机理

当结晶在第一次选择的温度结束时，可能首先会认为半晶结构的形成基本上完成了。实际上不是这么回事。结晶在冷却到室温时继续通过两种不同的**次级结晶(secondary crystallization)**模式进行。

包含少量非结晶共聚单元如短链支化或化学不同单体的高分子可观察到特别宽的结晶和熔化温度范围。图 5.43 显示含 3%短链支化商品聚乙烯的两条熔化曲线。这里熔融过程由热分析仪追踪，在平行实验中也用膨胀仪测量热膨胀系数 β。这个特殊的样品首先在逐步冷却中结晶，即在一系列间隔的温度下保持一段时间。熔化曲线很宽并表现出对这特殊的热历史显然还保持记忆的精细结构。

图 5.44 作为第二个例子显示线型聚乙烯 Raman 光谱实验的结果。光谱在冷却过程的不同温度测量 C—C 伸展和 CH_2 扭曲振动的范围，可观察到显著的变化。数据分析的结果在底部图给出。可见熔体状分数持续降低，结晶分数增加，在转变区亚甲基单元分数的值基本恒定。

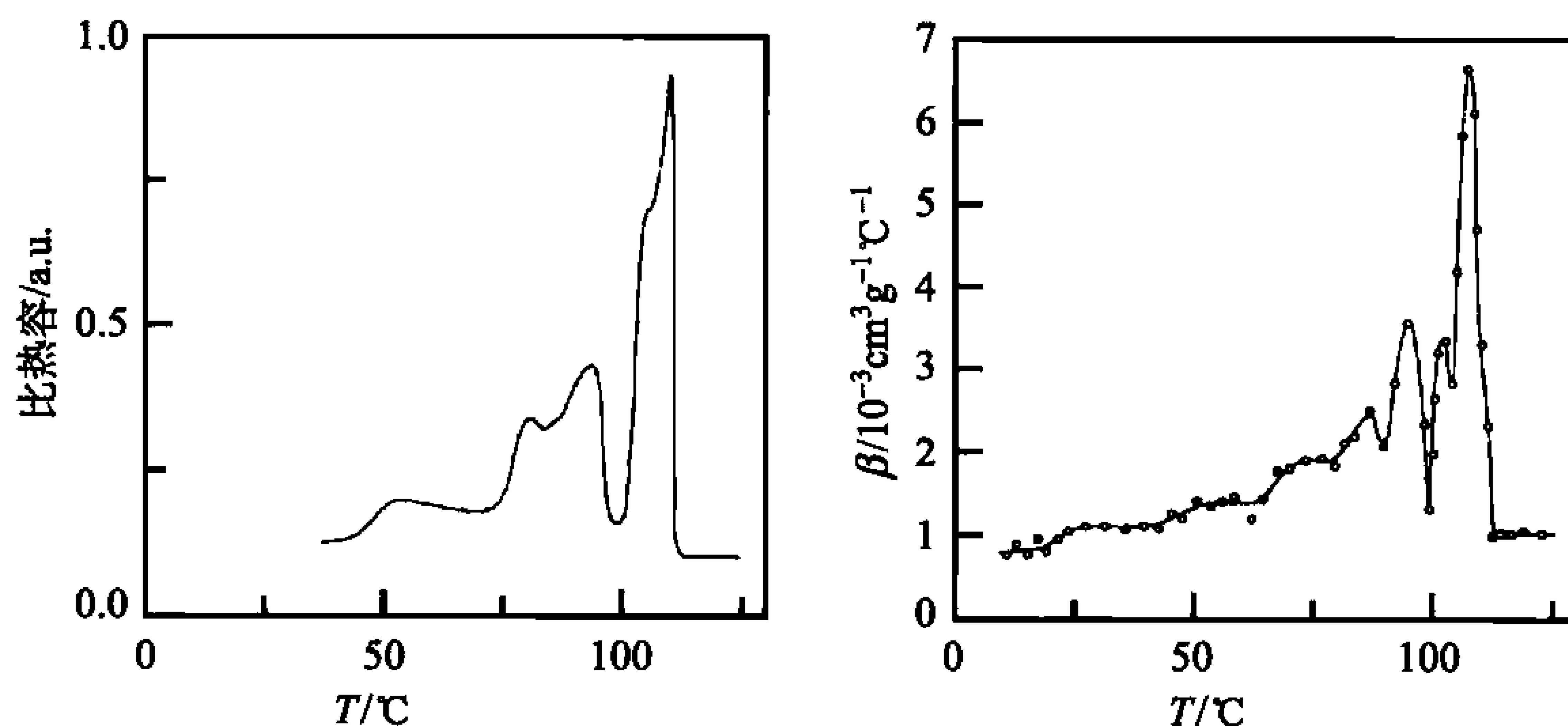


图 5.43　在逐步冷却过程(熔体在 115℃→100℃→75℃→50℃→25℃)结晶的支化聚乙烯样品的熔化曲线，通过使用 DSC 测量比热容(左)和膨胀计纪录的膨胀系数 β(右)而得到[58]

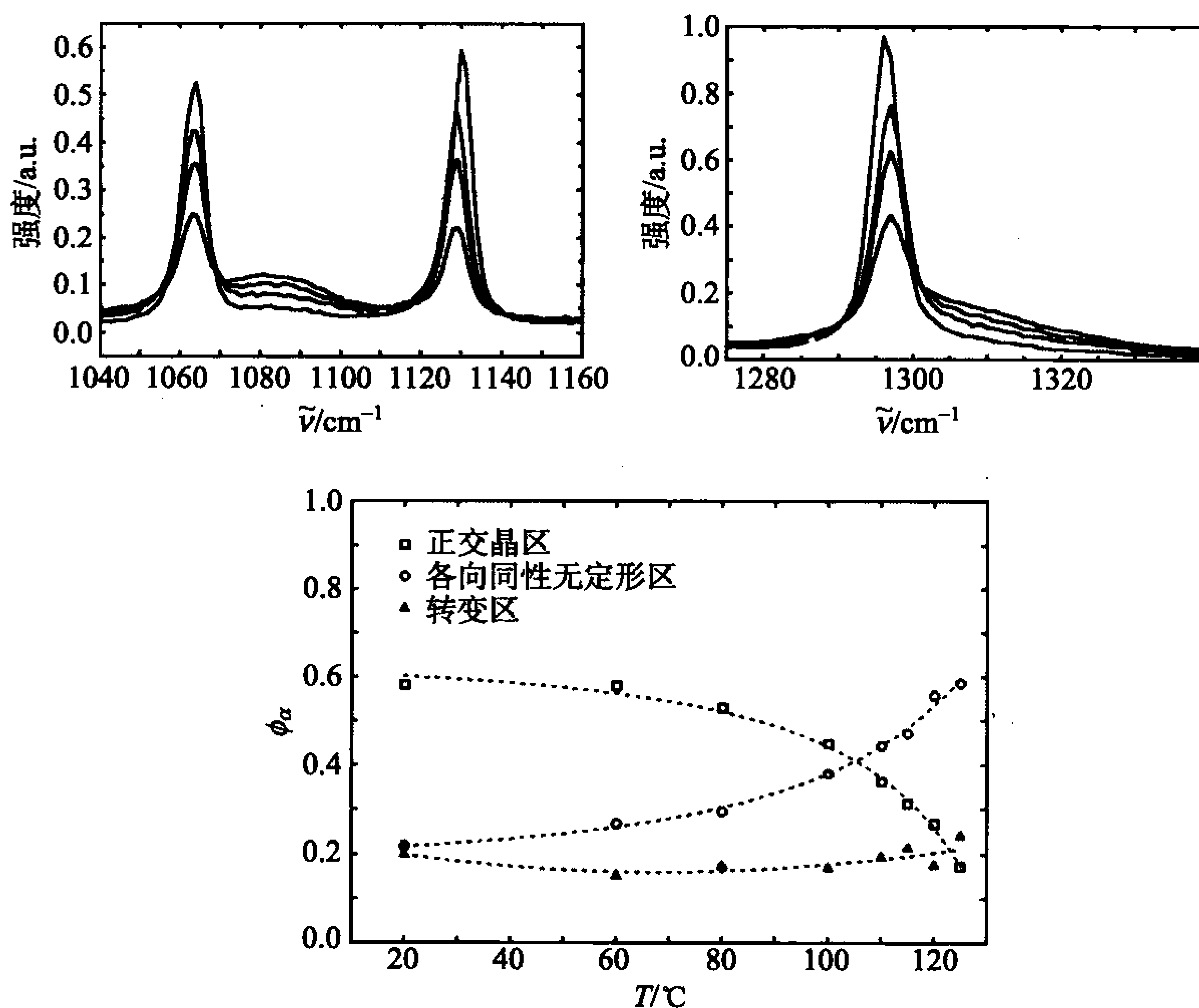


图 5.44　聚乙烯样品($M=10^6$ g · mol^{-1})C—C 伸展振动(上左)和 CH_2 扭曲振动(上右)频率范围的 Raman 光谱。光谱在 126℃等温结晶完成后继续冷却到 115℃、100℃和 25℃之后纪录。由光谱分解而得的正交晶区、无定形和中间相亚甲基单元分数(见底部)[43]

对这种次级结晶过程本质的详细洞察来自于小角 X 射线散射实验。在图 5.14 中显示了线型聚乙烯样品在 125℃等温结晶结束后及在随后冷却时的几个温度所测得的一系列 SAXS 曲线。在图 5.45 中进一步补充所推导出的电子密度相关函数 $K(Z)$，可观察到显著的变化。对 $K(Z)$形状的分析指出冷却时半结晶结构是如何变化的。看一下初始最大的**自相关三角(self-correlation triangle)**就可明白，如图 5.15 左侧的示意图所示，其基部的宽度给出无定形层的厚度，显然该厚度在冷却时持续地降低。相关函数 K(Z)可以被估算出来。图 5.46 左列图显示推得的结构参数。在初级结晶达到 75%的结晶度在冷却时进一步增加另外 10%，这与无定形层厚度减小到初始值的一半相联系。界面面积 O_{ac}受结构变化影响很小，在 100℃以下保持常数。右侧的图列收集类似 SAXS 实验由图 5.43 中带短链支化聚乙烯样品的结果。从中可见到不同的行为：初级结晶过程只产生 15%的结晶度，随后在冷却过程中上升另外 35%。这里次级结晶产生较大部分的晶体。

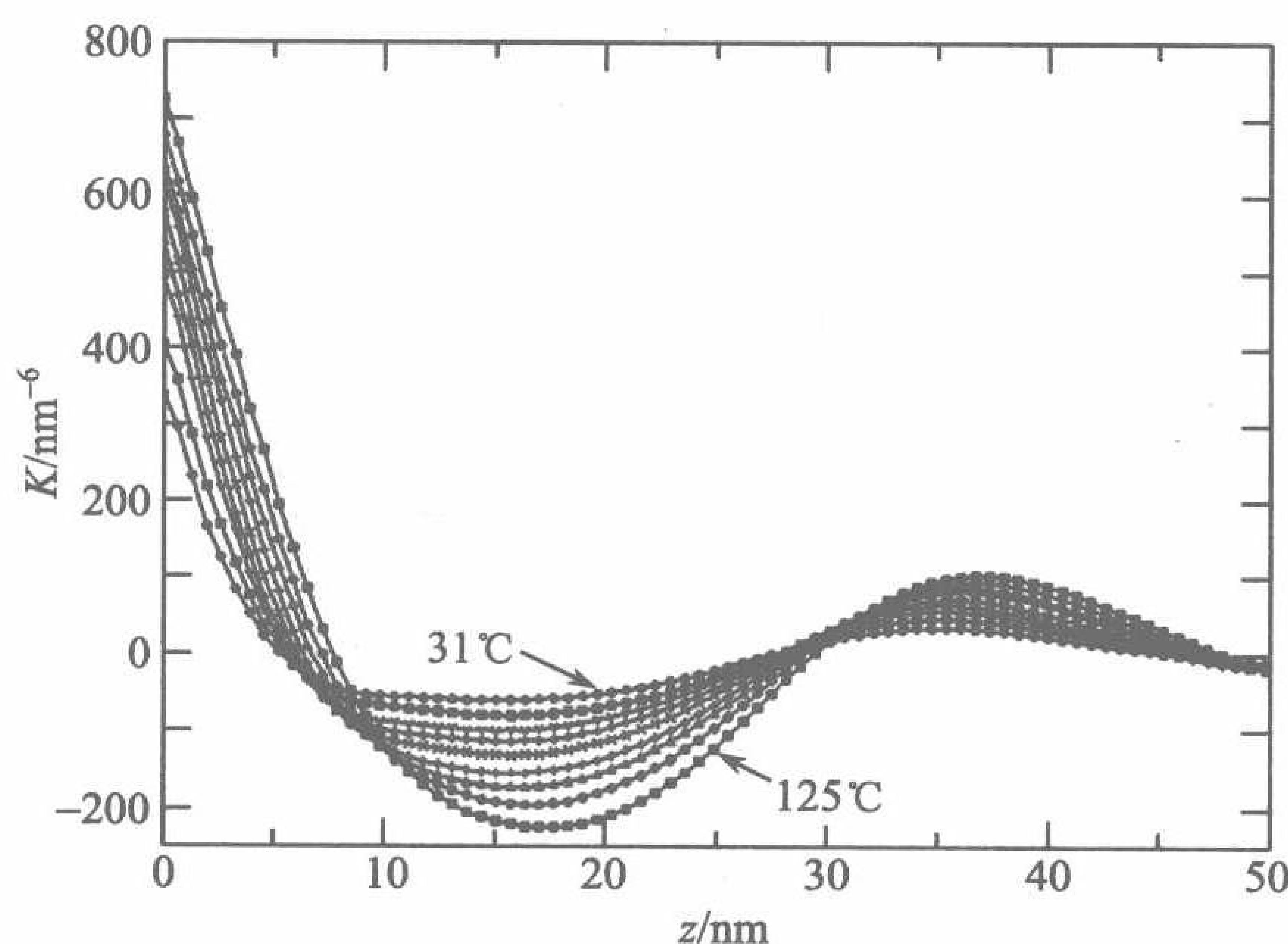


图 5.45　同图 5.14 一样的样品：电子密度相关函数 $K(Z)$，由散射曲线推导而来[42]

像上面所显示的结果可以作出结构上的解释。支化聚乙烯的观察指出冷却时额外晶粒的形成。这些后续晶粒插入到早期等温结晶建立起来的初始堆砌之中。另一方面，控制线型高分子行为的机理是对应一个表面结晶过程的朝无定形区方向持续的界面移动。两个过程的共同之处是它们减少无定形层的平均厚度，但以不同的方式完成。观察显示两个过程大致可逆。它们都在初期结晶建立的初级结构中出现，并保持由初级晶粒的位置给出的结构不变。这一节接下来的部分关注这两个过程，即所谓的次级结晶的**插入模式(insertion mode)**以及**表面结晶和熔化(surface crystallization and melting)**。

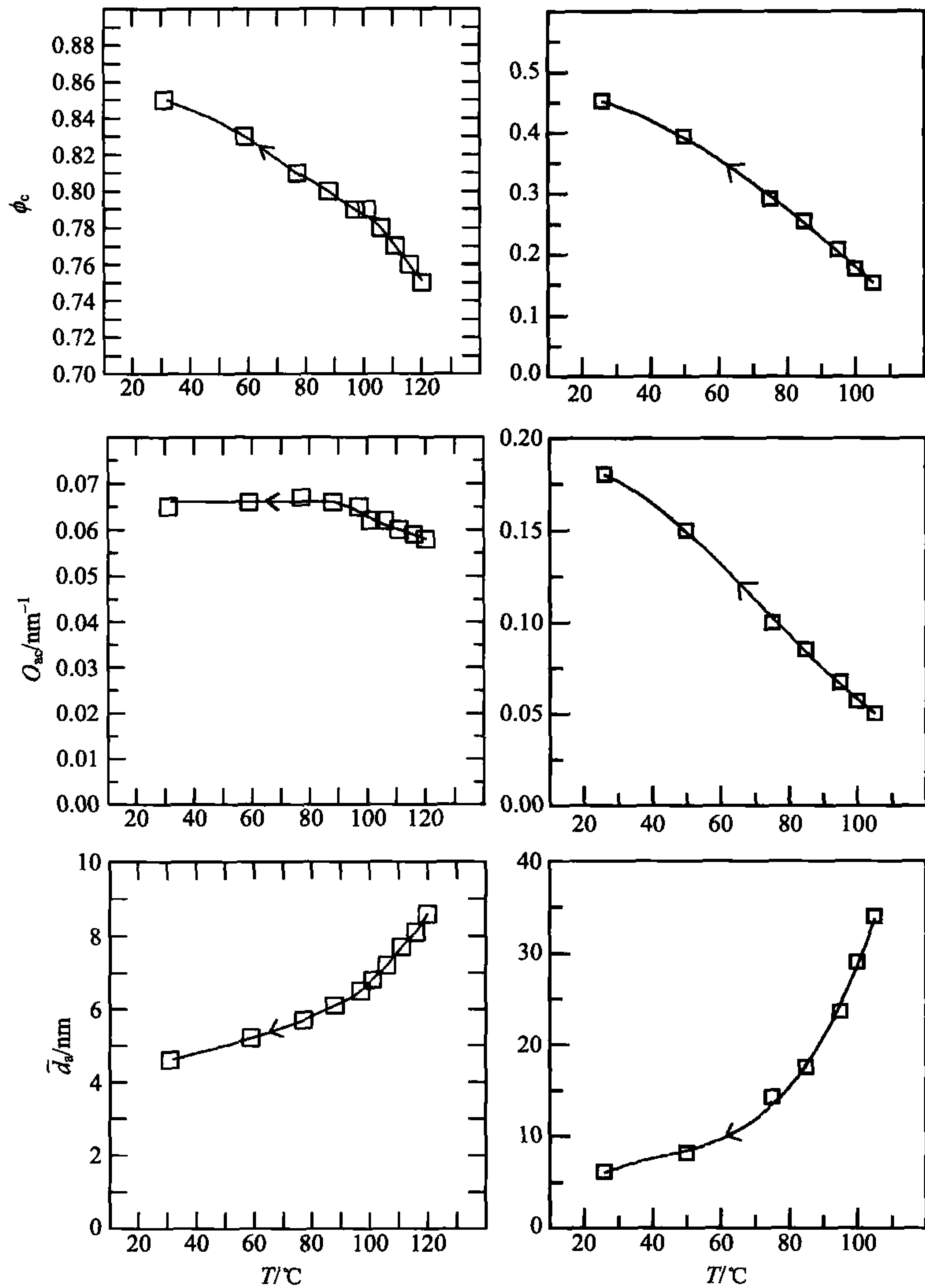


图 5.46　在线型聚乙烯(左列)和支化聚乙烯(右列)样品冷却时由 SAXS 实验和密度测量得到的结晶度 ϕ_c、单位体积中的界面面积 O_{ac}和无定形层的平均厚度 d_a[41,59]

5.4.1　插入模式

使用电子显微镜,有可能看一下在高温区初级等温结晶终止时存在的结构,并与样品冷却到室温后所达到的最终状态去比较。图 5.47 显示短链支化聚乙烯的结构在 100℃和在室温时的两张显微镜图像。图像由超薄切片得到,其中的晶粒显示为与图 5.6 同样的白色线条。两个温度得到的形态的差异是很明显的。在

100℃的部分结晶结构(右图)由大幅度侧向铺展和均一厚度的晶粒组成。在室温这个均一性消失。如所显示的,许多薄片晶在初级晶粒之间形成。

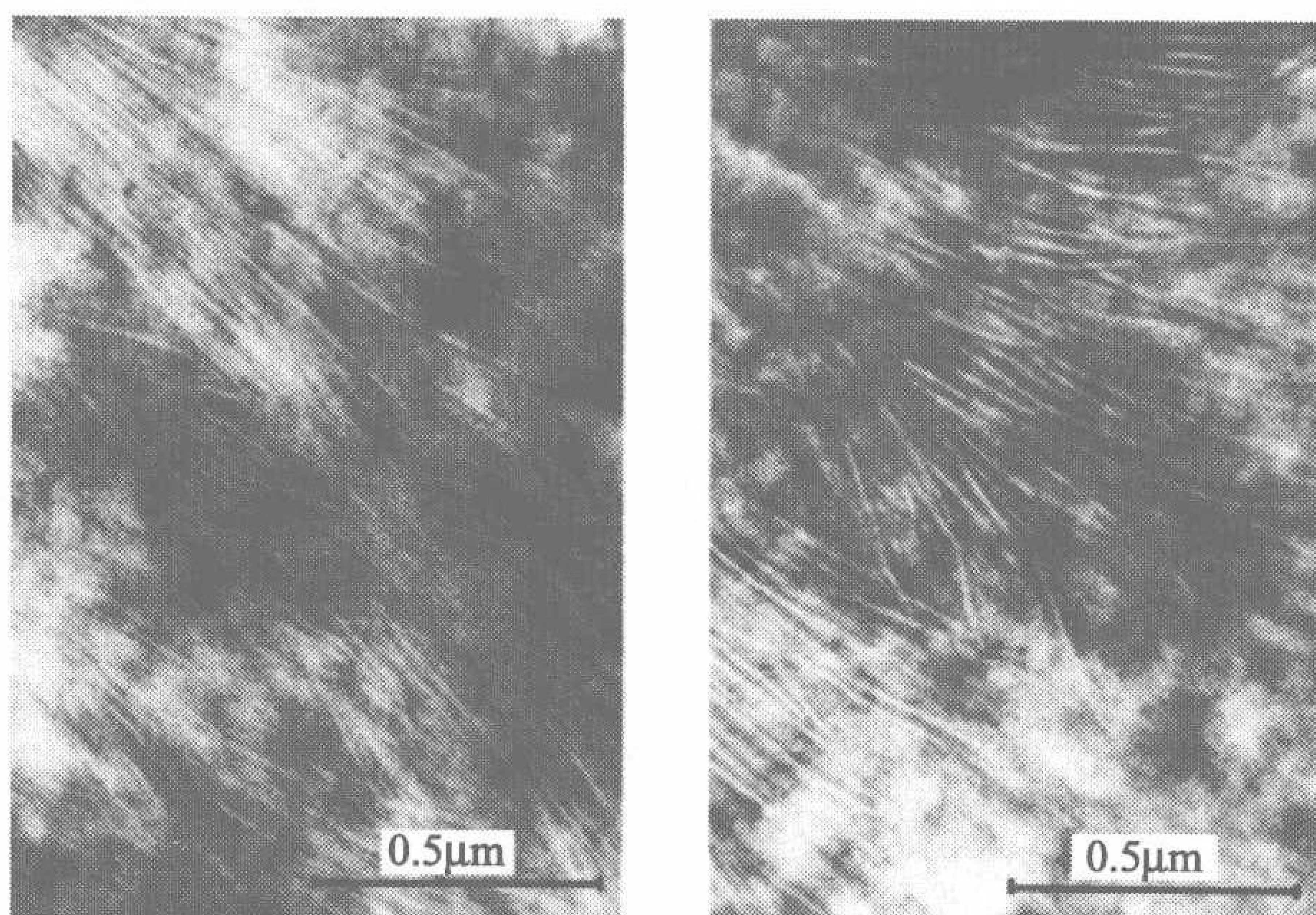


图 5.47 电子显微镜显示短链支化聚乙烯在 100℃等温结晶后(右)及随后冷却到室温(左)的结构。图像由四氧化锇蚀刻后再超薄切片得到[59]

观察指出结构的发展通过图 5.48 所示意的机理。在侧向生长时所发生的过程中,生长与所有不能结晶的部分如短链支化、端基和缠结向表面的输运相联系。结果产生一个非晶单元浓度 c_B 被增强的地带。

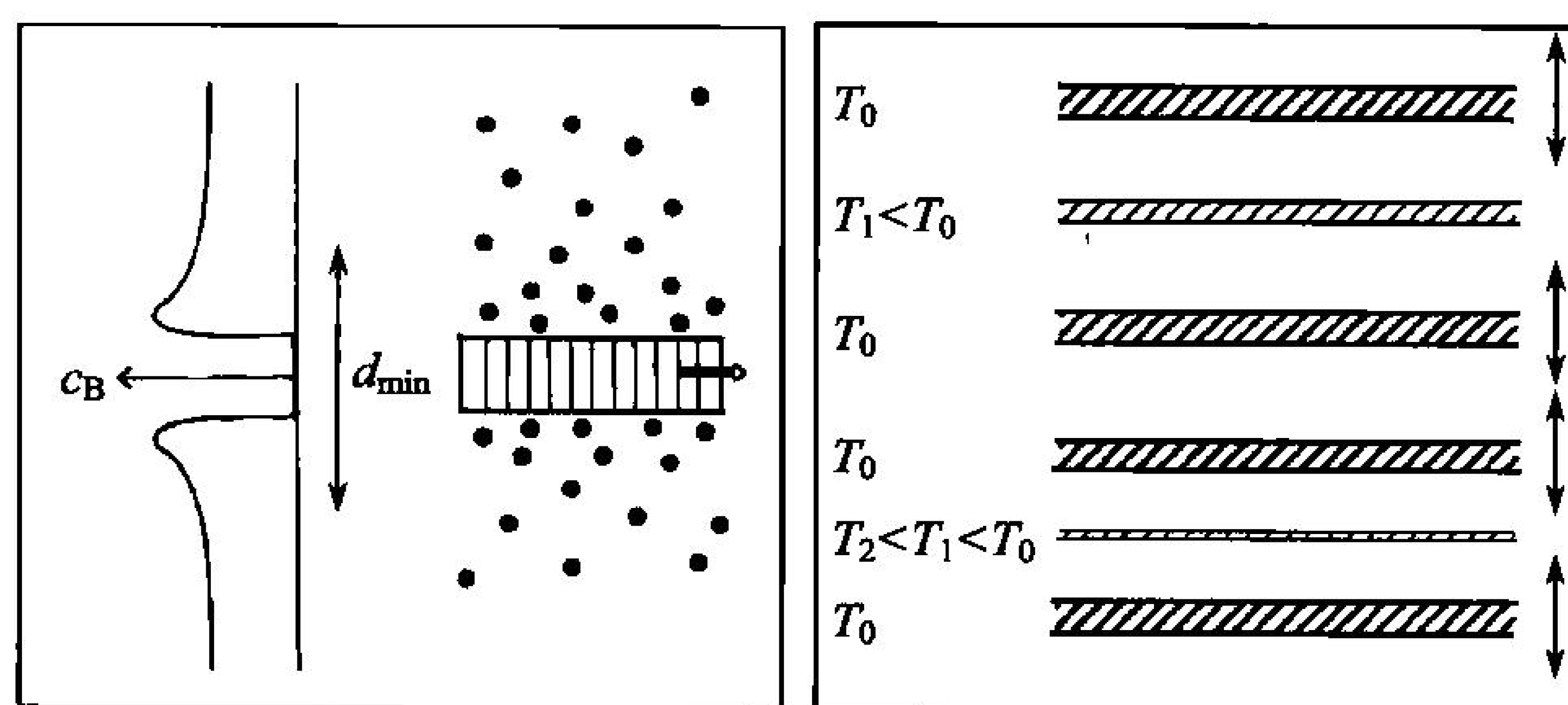


图 5.48 在冷却时晶粒的堆砌通过插入机理连续地构建起来。一个晶粒的形成产生厚度为 d_{min} 的区域阻止其他晶粒进入(左)。在 T_0 的初级结晶产生距离 d_{ac} 在 $d_{min}<d<2d_{min}$ 范围变化的晶粒的堆砌。冷却到 T_1 和 T_2 时新的片晶连续地插入,其厚度随温度而降低(右)

这个地带和晶粒一起构建一个厚度为 d_{min} 的区域阻止其他生长着的片晶的进入。结果,在 T_0 的初级结晶完成后,相邻晶粒中心之间的距离将在下限 d_{min} 和上限 $d_{max}\sim 2d_{min}$ 之间变化。如果距离大于 $2d_{min}$,另一个晶粒将在其间出现。在右手侧的示意图描述了冷却时所发生的情形:新的晶粒插入到初级堆砌之中,在第一个

温度 T_1,其只在最厚的无定形区出现。结晶发展进入较薄的下一个无定形层。继续冷却则进入更薄的无定形层中。随着温度的降低,晶体厚度也降低。一个晶粒在给定的无定形层中形成,控制其温度的变量是其中不能结晶单元的浓度。它们的存在导致生长速率减低,结晶移向低温。

此模式的中心点是不能结晶的单元在初级堆砌中的不均一分布。较厚的无定形层较均一,而较薄则相对不均一。必要的前提是抑制不能结晶的单元穿过晶粒的输运,以便维持浓度的不同并防止平均化。对支化聚乙烯这个条件显然满足。考虑到短链支化的尺寸就可理解这一点。

在冷却时形成的额外晶粒不需要另外的成核步骤。图 5.49 显示初级等温结晶和随后的次级结晶步骤结晶动力学的不同。初级结晶密度随时间的变化呈 S 形,而随后的结晶则不同,最大结晶速率在开始时出现。图 5.50 给出一个解释。晶粒彼此之间经常稍微倾斜一些堆砌。此时建立起不能结晶单元的浓度梯度。结果是显而易见的:在给定温度,例如 T_0,并且在两个倾斜的晶粒之间生长的片晶实际上先在某一点停下来,进一步冷却到 T_1 和 T_2 时才继续生长。一步接一步,晶粒的厚度连续地变小。

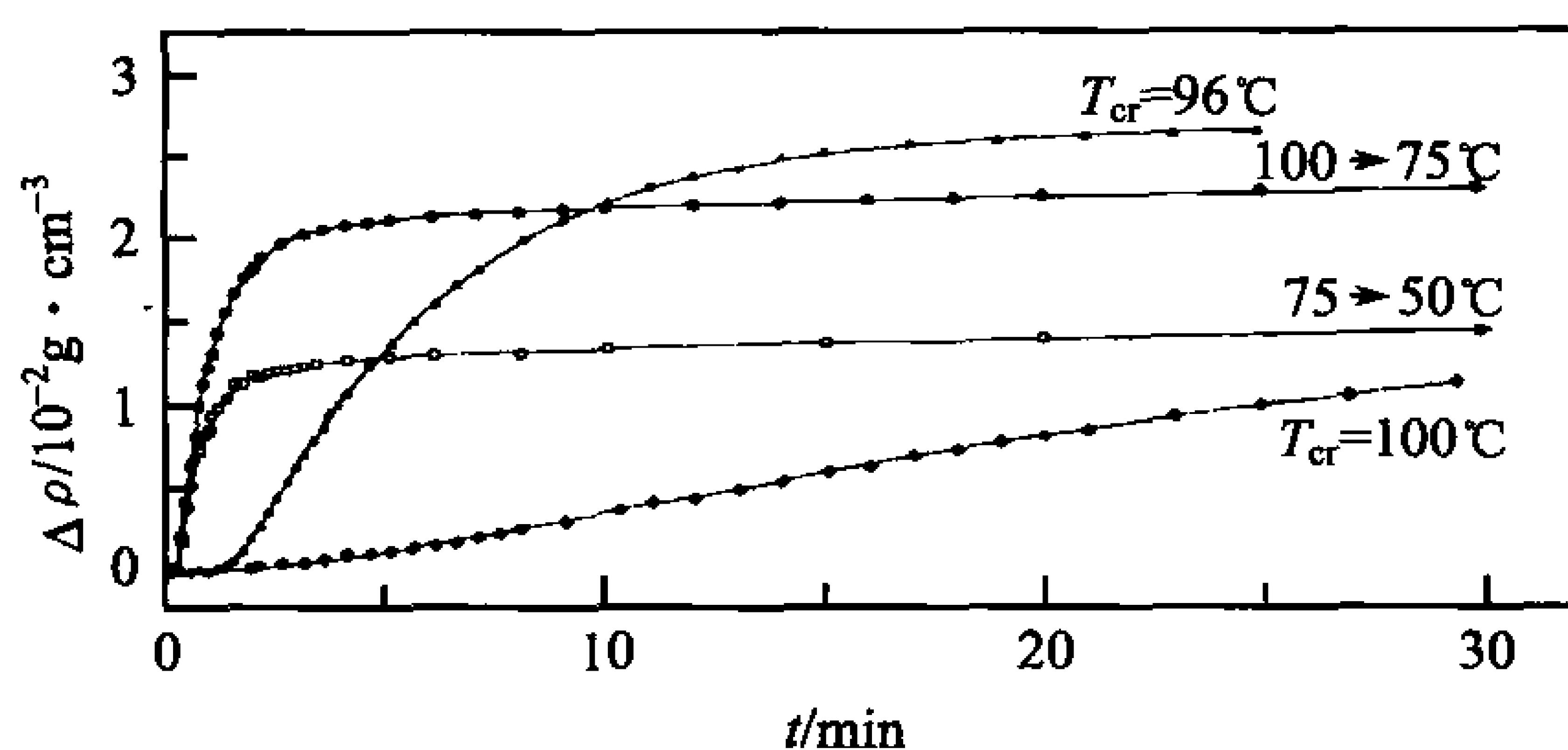


图 5.49 短链支化聚乙烯样品密度测量得到的结晶等温线。注意 100℃或 96℃初级结晶线与随后从 100℃到 75℃和 50℃阶梯冷却结晶线形状的不同[58]

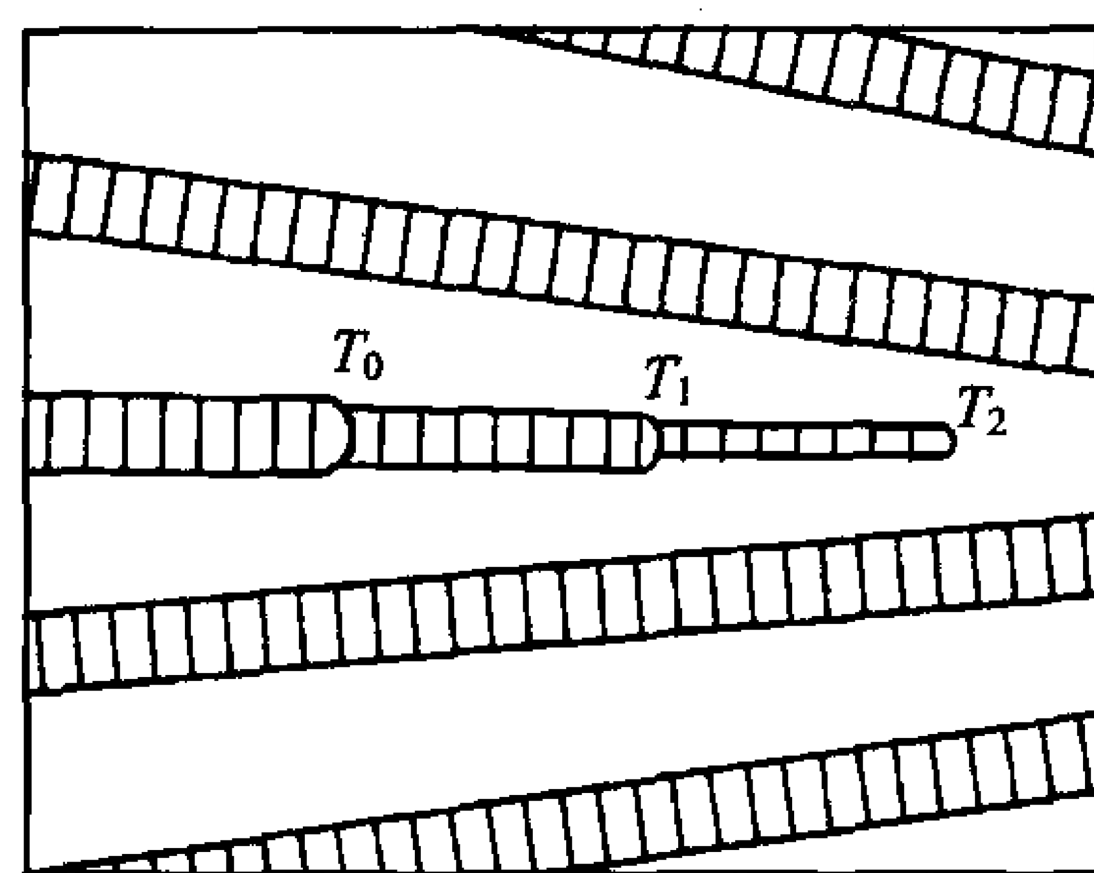


图 5.50 一个片晶在两个倾斜的晶粒之间生长。在初级温度 T_0 生长实际上在某一点停止,冷却到 T_1 和 T_2 时伴随着薄化才继续进行

5.4.2 表面结晶和熔化

图 5.46 左侧给出的线型聚乙烯 SAXS 实验结果指出界面连续的移动,说明了一个表面结晶和熔化过程的出现。进一步的证据来自于 Raman 光谱的发现,示于图 5.44。从那里我们看到尽管结晶度发生显著的变化,转变地带材料的分数很大程度上保持不变。表明存在一个不变的界面面积。后者预期会在一个表面熔化过程中出现。图 5.51 显示结晶的这一特定模式的草图。温度的变化伴随着界面的

连续移动。在冷却时朝向无定形区，而在加热时则朝向晶粒。

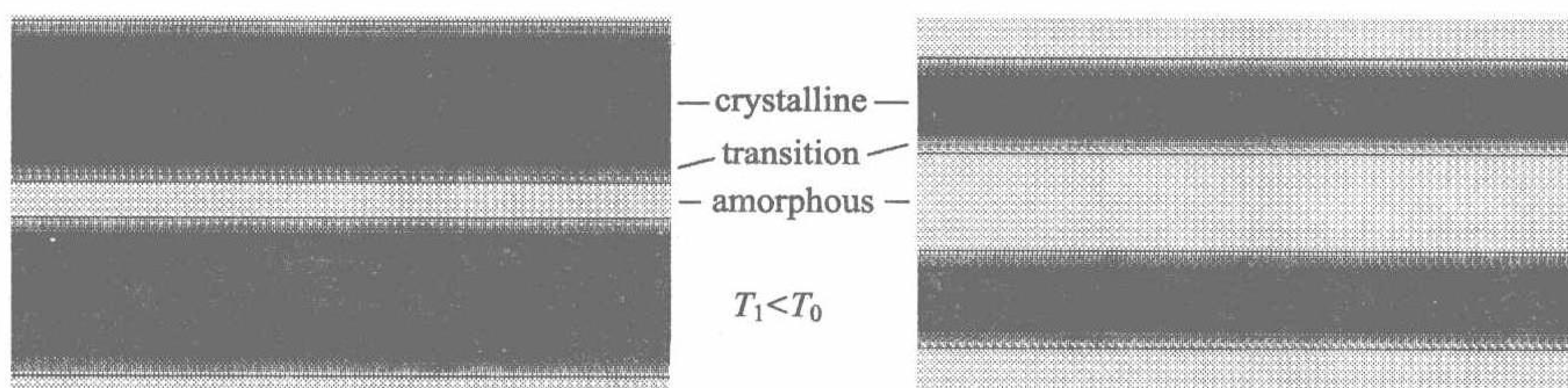


图 5.51　表面结晶和熔化过程示意图

（图中：crystalline 结晶，transition 过渡，amorphous 无定形）

这个过程的存在证明半晶高分子中晶体间无定形层的结构与高分子熔体不同。原因是很容易看到的：所有链序列的两端被固定在晶粒上，而且缠结浓度被增强。结果，链单元的平均化学势高于其在熔体中，并且其随层厚而变化。变化的方向是显而易见的。缠结和链进入晶粒的点数是恒定的。如果层厚增加，活动能力限制就会减小，意味着化学势的减小。在这种条件下，温度的每一点变化导致晶粒和无定形区之间通过一个表面结晶和熔化过程达到一个局部的新平衡。

持续更新的平衡有一个前提：界面的移动需要晶粒中链的重排。只有链在晶体中拥有足够的活动能力，重排才能完成。聚乙烯满足这个条件。其 α 过程提供了纵向的活动能力（见图 6.28）。直接的证据来自于聚乙烯的利用 ^{13}C 谐振的 NMR 实验。晶区和无定形相的谐振频率不同。根据 NMR 谱使用的 ppm 单位（参照标准物质的谐振频率，频率的偏移表达为百万分之几），晶体的谐振频率在 32.5ppm，无定形部分的信号在 30.5ppm。只有当由于样品中所有自旋间磁性相互作用所致的较大的偏移被彻底除去时，这个偏移才会被观察到。这可通过样品沿魔角 $\theta=54.7°$ 快速旋转来达到（θ 是磁场与旋转轴之间的夹角）。考虑使用这一技术的实验被称为**魔角自旋 ^{13}C 两维交换（MAS^{13}C2d）**实验。大略地解释其信息内容是有可能的。

图 5.52 显示在两个不同的温度 363K 和 373K 下测量的结果。依赖于两个变量的函数 $P(\omega_1,\omega_2)$ 在插入水平线图的两维图中表示出来。某个混合时间 t_m 属于每条曲线。函数 $P(\omega_1,\omega_2)$ 代表 ^{13}C 核在零时刻谐振频 ω_1 的位置变化到 t_m 时刻谐振频 ω_2 的位置的几率。图中我们可以观察到四个峰。两个大峰标为 a 和 c，处于 $\omega_1=\omega_2$ 的对角线上；而两个小峰 ac 和 ca，在偏离对角线的位置上出现。对角线峰的贡献来自于处在晶区（$\omega_1=\omega_2=32.5$ppm）和无定形区（$\omega_1=\omega_2=30.5$ppm）的那些 ^{13}C 核。非对角线峰对应于发生相转变的原子，$\omega_1=32.5$ 和 $\omega_2=30.5$ppm 代表由晶区转化为无定形区，$\omega_1=30.5$ 和 $\omega_2=32.5$ppm 则方向相反。比较图 5.52 中的两个结果表明交换的数量随时间和温度而增加。

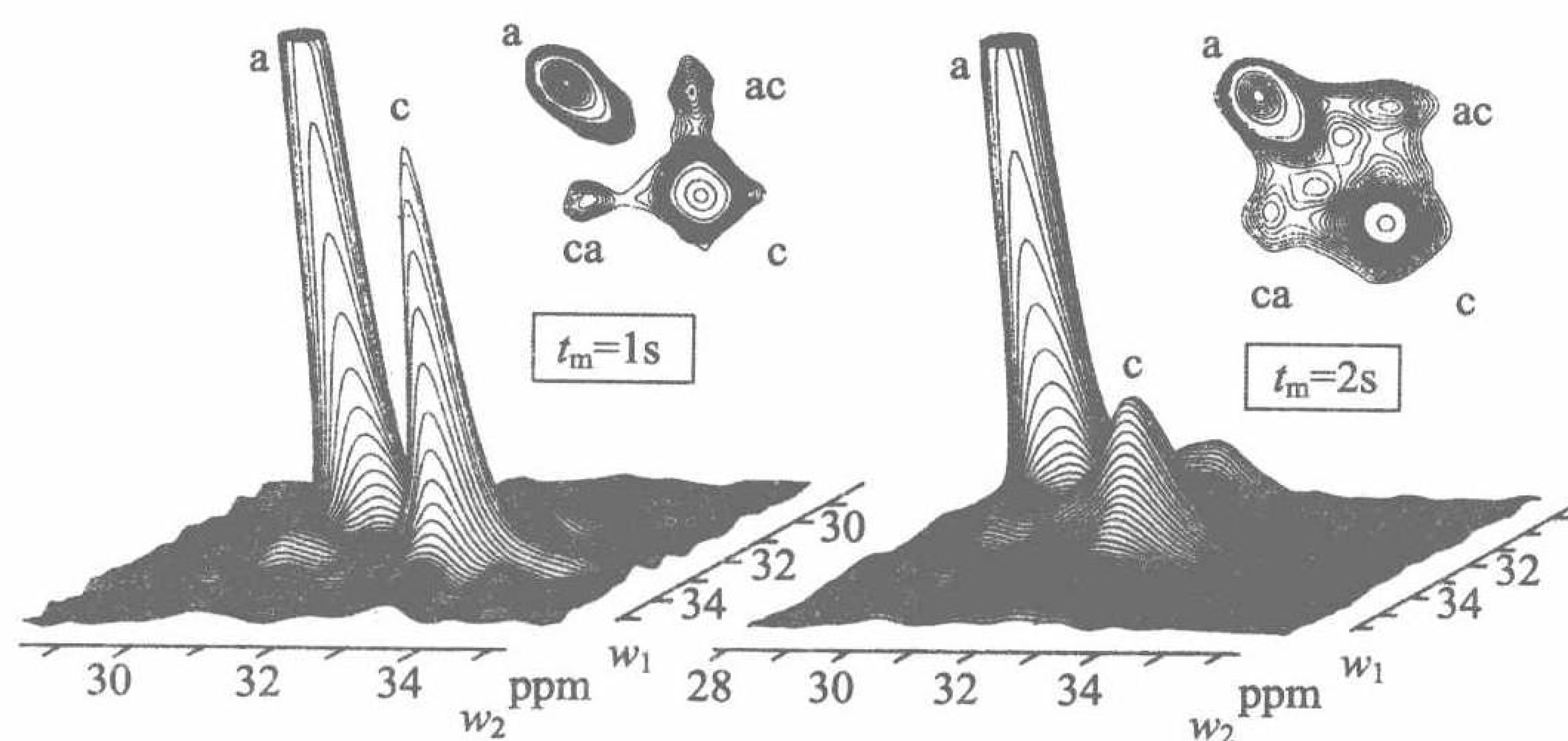


图 5.52　由聚乙烯($M=4\times10^6\,g\cdot mol^{-1}$)在 363K(左)和 373K(右)测得的 $MAS^{13}C$ 2d 交换谱。据 Schmidt-Rohr 和 Spiess 报告的结果[60]

实验证明产生交换的运动机理是一个活化过程。看来可以合理地假设纵向输运是通过构象缺陷的扩散,例如局部链扭曲 180°。改变 t_m 和温度所得到的大量数据可解析得到发生一个 CH_2 单元长度位移的速率。图 5.53 显示这一跃迁概率的温度依赖性。其服从 Arrhenius 定律,活化能 $\tilde{A}=105kJ\cdot mol^{-1}$。

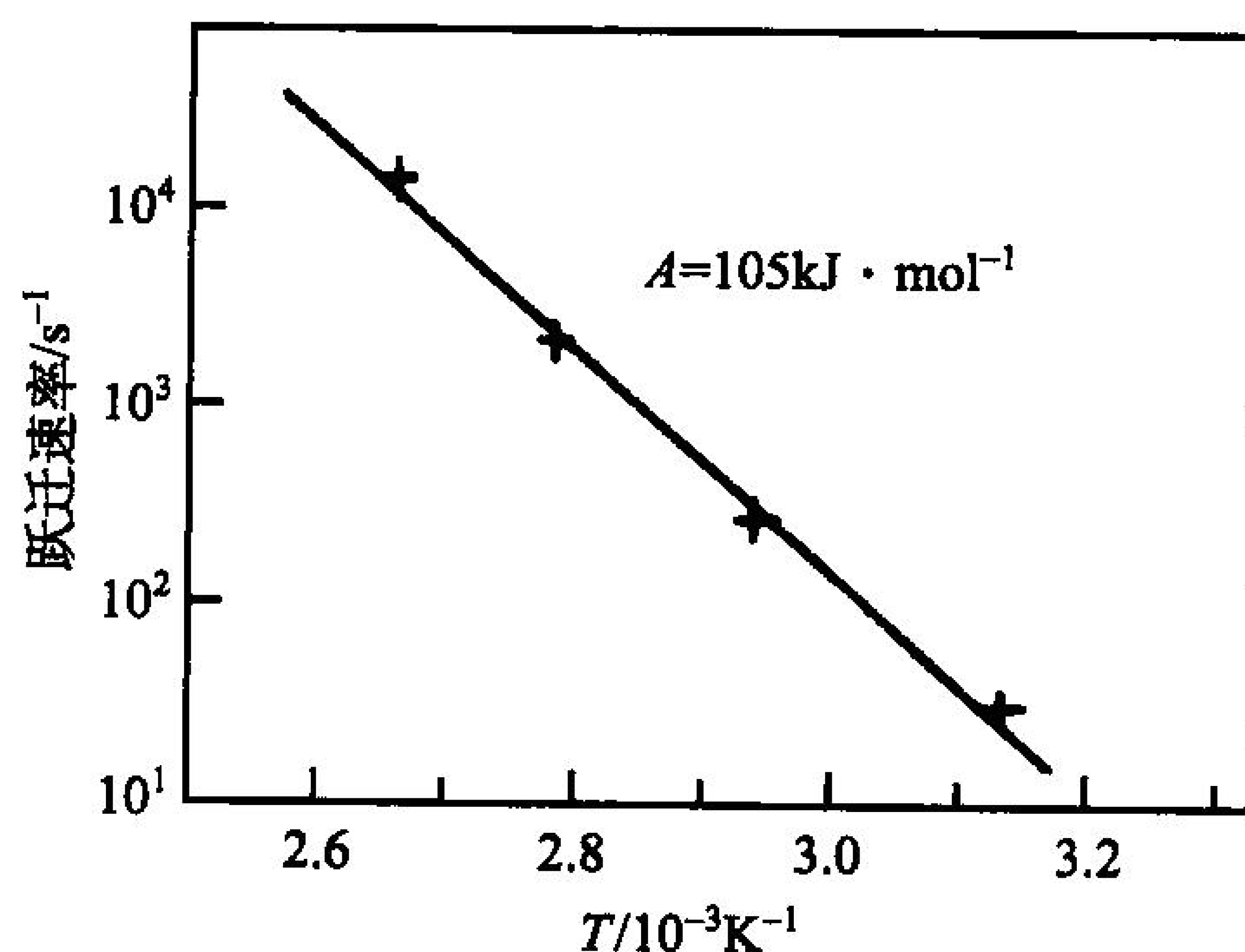


图 5.53　跃迁经过聚乙烯一个 CH_2 结晶序列单元的速率。图 5.52NMR 实验的结果[60]

图 5.52 的第二个观察也值得关注。在峰 c 和偏离对角线的 ac 和 ca 峰之间有非零的 $P(\omega_1,\omega_2)$ 值。这正好是当链单元从晶粒向无定形相发生转变时预期有转变地带贡献的范围。在此地带单体只逗留很短一会儿,然后扩散出去,或进入晶粒,或朝向无定形地带的中心。

温度调制差示扫描量热计(Temperature modulated differential scanning calorimetry, TMDSC)和**热波谱(heat wave spectroscopy, HWS)**特别适合用于像表面结晶和熔化这种可逆过程的研究。它们抽提出联系可逆结构变化的热流,并区分

出熔化潜热和结晶。实验探测样品对所施加的谐振温度

$$T(t) = \overline{T} + \delta T \exp(-i\omega t) \tag{5.36}$$

的响应。其中平均温度$\langle T\rangle$保持恒定，程序温度引发一个谐振的通常有相偏移的热流

$$\dot{Q}(t) = \overline{\dot{Q}} + \delta\dot{Q}\exp(-i\omega t)。 \tag{5.37}$$

样品的**动态热容(dynamic heat capacity)**$C(\omega)$表达为热流振幅和加热速率振幅之比

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -i\omega\delta T \exp(-i\omega t) \tag{5.38}$$

即

$$C(\omega) = \frac{\delta\dot{Q}}{-i\omega\delta T}。 \tag{5.39}$$

正常使用的由单位质量的热容给出的**动态比热容(dynamic specific heat)**通常是一个复数形式的依赖于频率的量，即

$$c(\omega) = c'(\omega) + ic''(\omega) = |c|(\omega)\exp[i\varphi(\omega)] \tag{5.40}$$

包含有随调制频率而变化的贡献的动态热容显示出表面可逆的结晶和熔化。图5.54复制了在8×10^{-3}Hz～0.4Hz之间选择的各种调制频率的聚乙烯样品得到的结果。信号幅度的频率依赖性指出过程的时间尺度。结果证明表面熔化和结晶以此范围的速率发生。对于0.04Hz的频率，信号幅度减少到其初始值的一半意味着25s是联系表面结晶和熔化的特征时间。该时间依赖于温度。这里给出的是130℃。

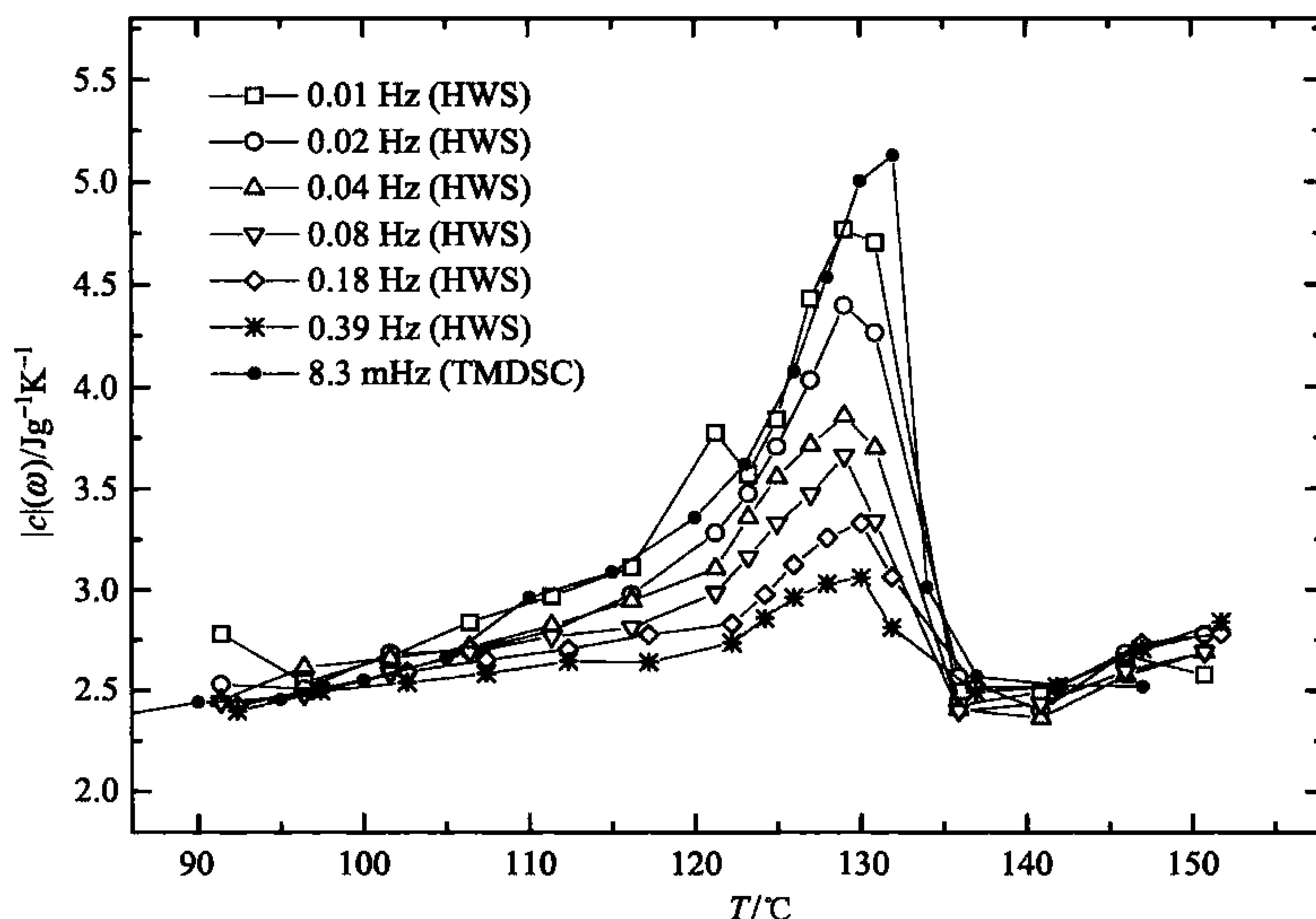


图5.54　TMDSC和HWS研究聚乙烯：各种频率下测得的动态比热容模的温度依赖性[61]

与聚乙烯相似的条件也可从许多其他高分子中找到。也许有人会问,表面结晶和熔化是否代表一个普遍存在的现象。正如实验所显示的,结果并不如此。正面证据目前只限于聚乙烯和聚环氧乙烷。表面结晶和熔化只是例外,插入模式则是规律,主要对应于通常观察到的次级结晶。因为后者不需要一个可活动的结晶相,所以总是可以出现。

5.5 从取向的熔体中结晶

高分子材料常常在熔融态加工。在通常的操作如注射成型、吹模或纺丝中,熔体在冷却固化前会经历各种剪切流。在流动场中链序列的取向影响结晶性质。结晶时间减少,晶体织态变各向异性且非均匀。形态以定性的方式被彻底改变。大量关注于高分子树脂体的加工参数、内部结构和所导致的机械性能之间的经验关系已经得到,但必须要以有关**流动增强结晶(flow enhanced crystallization)**这一基本现象的知识为基础。为了得到这一知识,必须在很好定义的流动条件下进行实验。在这里给出一些较清晰的结果。

一个适当的步骤是对受限于两平行板间的样品施加一个剪切短脉冲,随后观察其演化的结构。脉冲时间可以保持比结晶时间短。这样实验就可以研究流动对结晶过程早期阶段,特别是成核行为的影响。图5.55显示在141℃结晶的等规聚

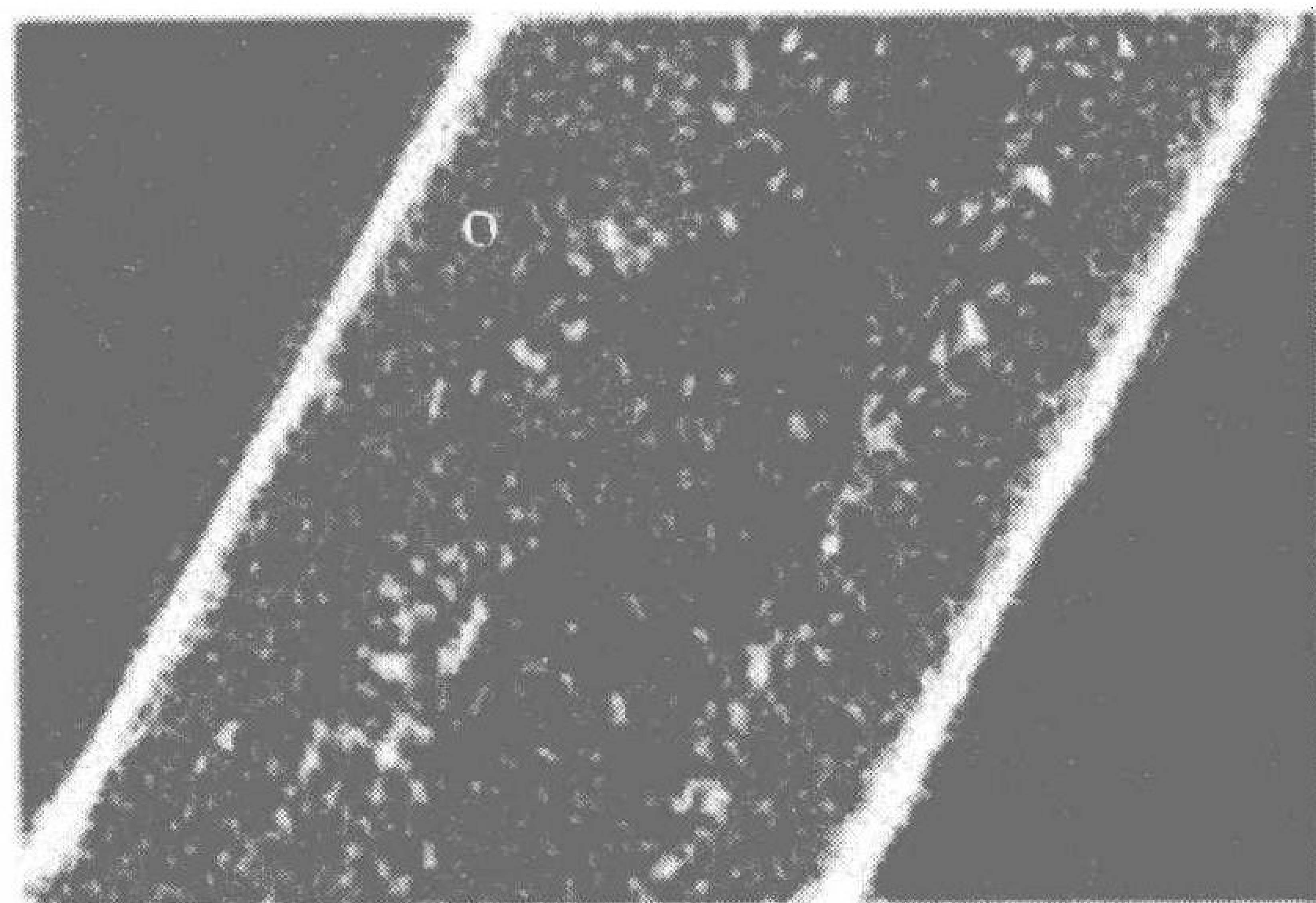


图5.55 施加应力$\sigma_{zx}=0.06$MPa的剪切脉冲持续12s后,等规聚丙烯在141℃受限于两平行板间结晶。光学显微图像显示冷却到室温后的ZX平面的结构(起偏和检偏方向与流动方向成45°)。由Kornfield等得到[62]

丙烯样品的偏光显微镜图像(交错偏振片)。起初一个剪切脉冲持续12s,在两平板表面产生最大剪切应力$\sigma_{zx}=0.06$MPa的流动场。σ_{zx}向内线性递减,在中心消失。显微图像示意投向流动方向即ZX平面的截层切片结构。在两表面均显示均匀强双折射厚为55μm的亮**肤(skin)**区。**内核(core)**区有球晶,其尺寸越向中心区

越大。中心附近的大球晶只在随后冷却时才发展，这是因为准静态熔体在 141℃ 结晶非常缓慢。从图中可得出两个结论：

（1）如果应力超过阀值（这里是 $\sigma_{zx}=0.047$MPa），则生成均一取向结构而非球晶；

（2）低于阀值的剪切应力增强导致球晶的晶核密度。密度从准静态熔体的低值增加到阀值时最大。

其他实验显示该效应不仅与剪切应力的大小有关，也与脉冲持续长度有关，即与所做的机械功有关。在图 5.56 的实验中，透明度测量显示了由不同剪切周期的脉冲引发的等规聚丙烯结晶动力学。生长的晶粒散射光线，从而影响穿过样品的光束的强度 I。曲线显示依赖时间的影响因子 $I(t)/I(0)$。由例如影响因子下降 50%所需的时间所定义的结晶周期在剪切脉冲周期超过 5s 所引发时比在准静态条件时下降两个数量级。根据式(5.13)，这意味着球晶数密度增加 10^6 倍。成核密度随剪切周期非线性增加，并在约 5s 达到饱和。

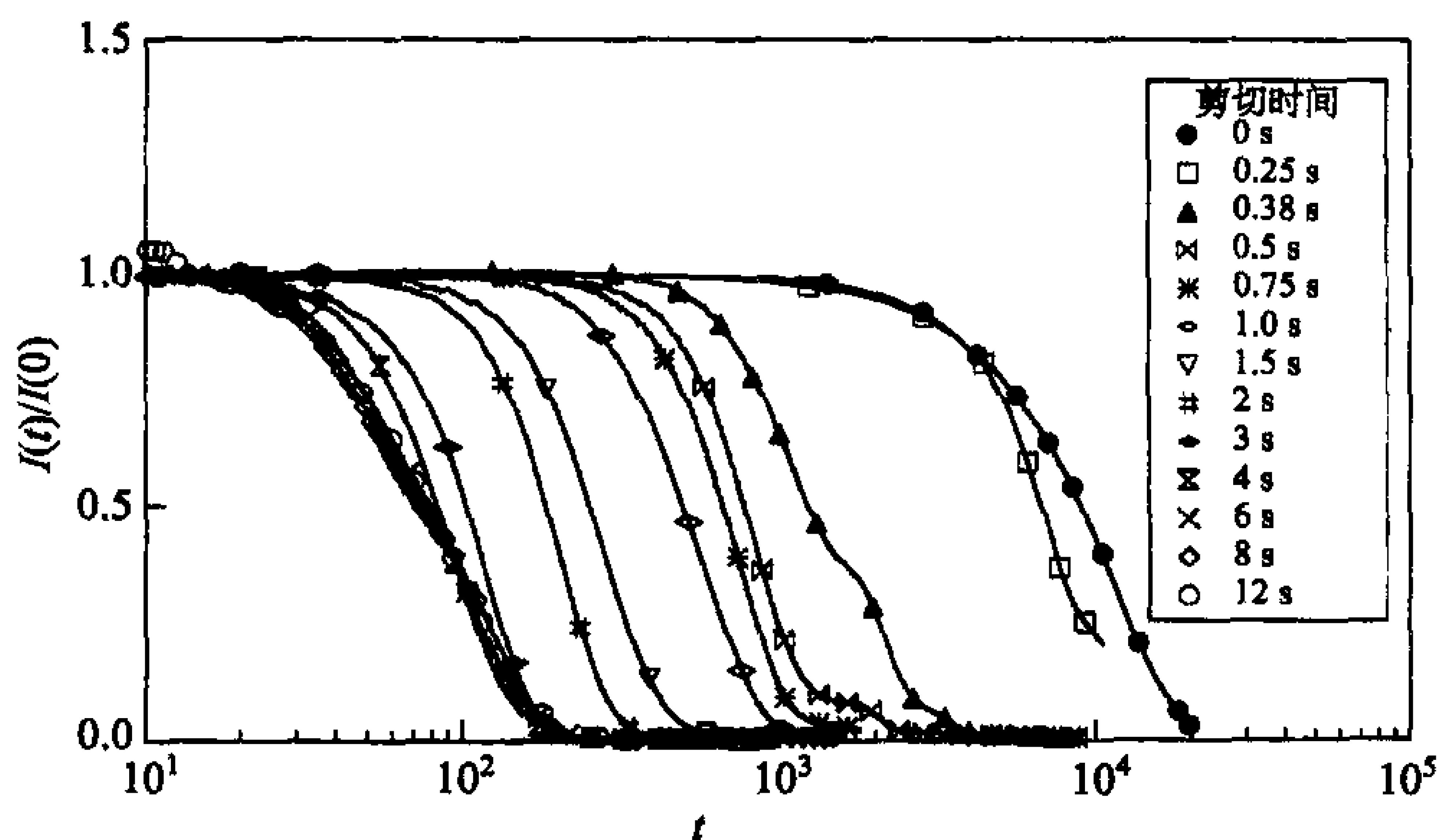


图 5.56　不同周期剪切脉冲（边缘 $\sigma_{zx}=0.06$MPa）引发等规聚丙烯样品 141℃在两玻璃片之间结晶。结晶动力学由光影响因子 $I(t)/I(0)$的测量所显示。Kornfield 等得到[62]

非线性也可在图 5.57 所示的实验结果中看到。在不同的温度下等规聚丙烯成核密度 C_{nuc}再次在不同长度的剪切脉冲产生不同程度的剪切 Δe_{ZX}之后被确定。C_{nuc}对机械功 $\sigma_{zx}\Delta e_{ZX}$的依赖性可表示为指数在 3～4 之间变化的指数律。如图所示，所有线条在较高的做功值汇聚到一起。

高度均一取向的皮层结构看起来像是怎样的呢？图 5.58～图 5.60 给出反映其本质的典型例子。图 5.58 中的图片由聚乙烯的 AFM 观测得到。熔融膜表面区域的取向由拖动的剃刀刀锋来得到。与刀锋的接触也可冷却一点儿熔体以便其开始结晶。扫描在结晶过程结束之后的室温进行。在图中可见许多堆砌的片晶树立起来(edge-on)。例如可见三个平行的细微纤沿拖动方向取向。链在维纤中统

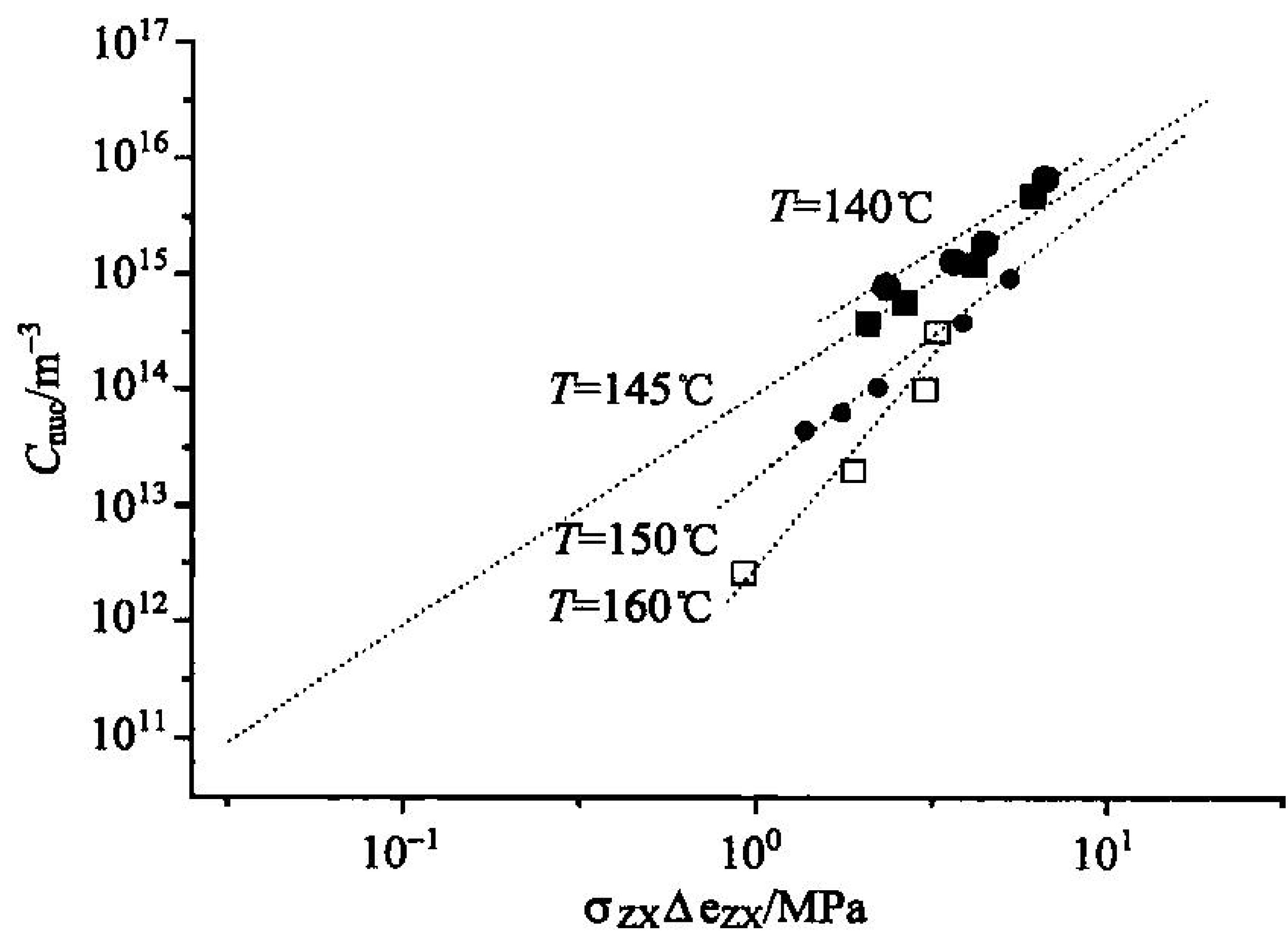


图 5.57　在给定温度不同周期剪切脉冲之后结晶的等规聚丙烯（Δe_{ZX}：剪切位移，σ_{zx}：剪切应力）。Janeschitz-Kriegl 得到[63]

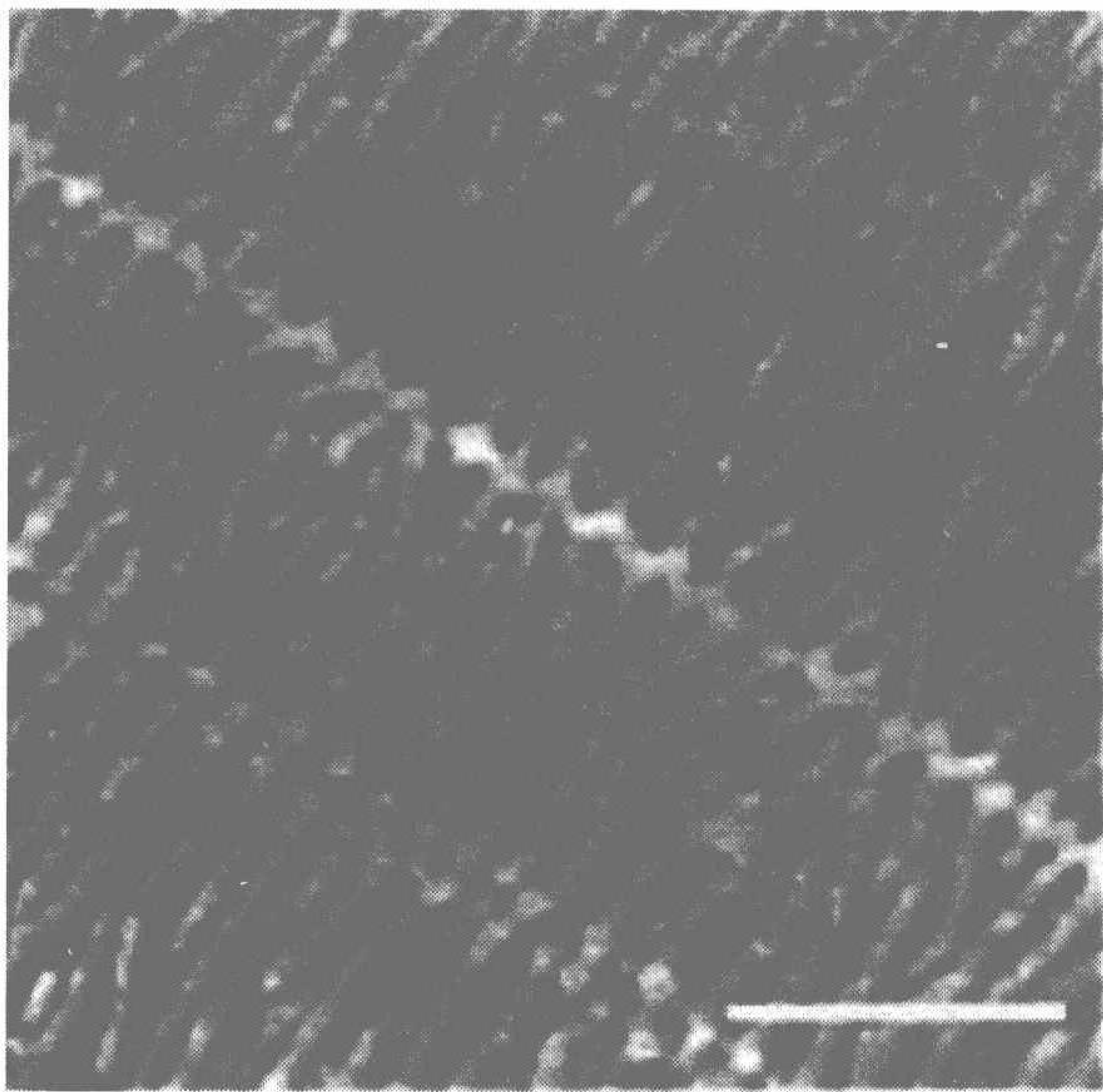


图 5.58　AFM 图显示聚乙烯串晶结构（标尺 300nm）。熔融膜的表面被冷却并被拖动的剃刀刀锋剪切，由此引发取向态下的结晶。Hobbs 等得到[64]

一取向。这种特定结构中的片晶由此产生均一的强双折射。在电镜辅助下由等规聚苯乙烯拉伸超薄膜得到的图 5.59 和图 5.60 中的图像指出这种结构是如何形成的。第一步是成核和厚度在纳米范围的微纤的快速生长。此微纤随后成为沿垂直方向生长的片晶队列的核。图 5.59 显示片晶生长的早期阶段，而图 5.60 是相邻

片晶相互交错堆砌的后期阶段。**串晶(shish-kebab)**是这种形态普遍使用的名称：shish 指初级纤维状晶，kebab 指由 shish 成核的片晶晶粒。

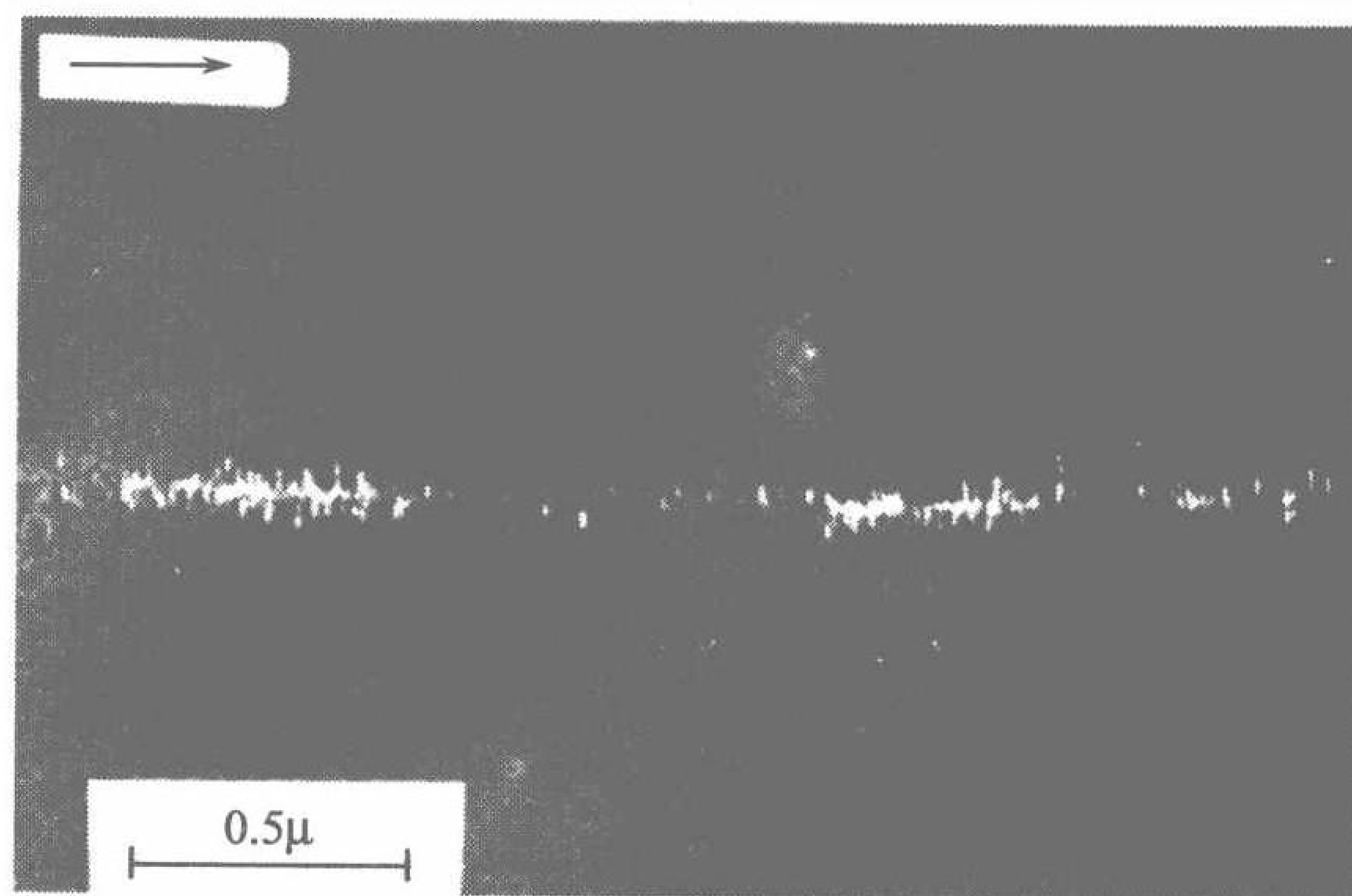


图 5.59　等规聚丙烯薄膜在 240℃熔化并以 10^2K/s 速率冷却到室温的电镜显微图像。在发展早期可见串晶。Petermann 和 Gleiter 得到[65]

片晶的生长遵从球晶中晶体生长同样的规律。成核位置均沿着微纤导致一排晶粒有均一的链取向。球晶生长典型的分叉被抑制。最初就存在着片晶的平行堆砌。高分子链以特定的方式形成的微纤是一个新现象。如果熔体中的链取向度超过一定的阈值，就会出现一种新核引发纵向，即链取向方向的生长，与片晶侧向生长方向相互垂直。这种纵向生长很快，比 kebab 的侧向生长快得多，并表现出特殊性质：

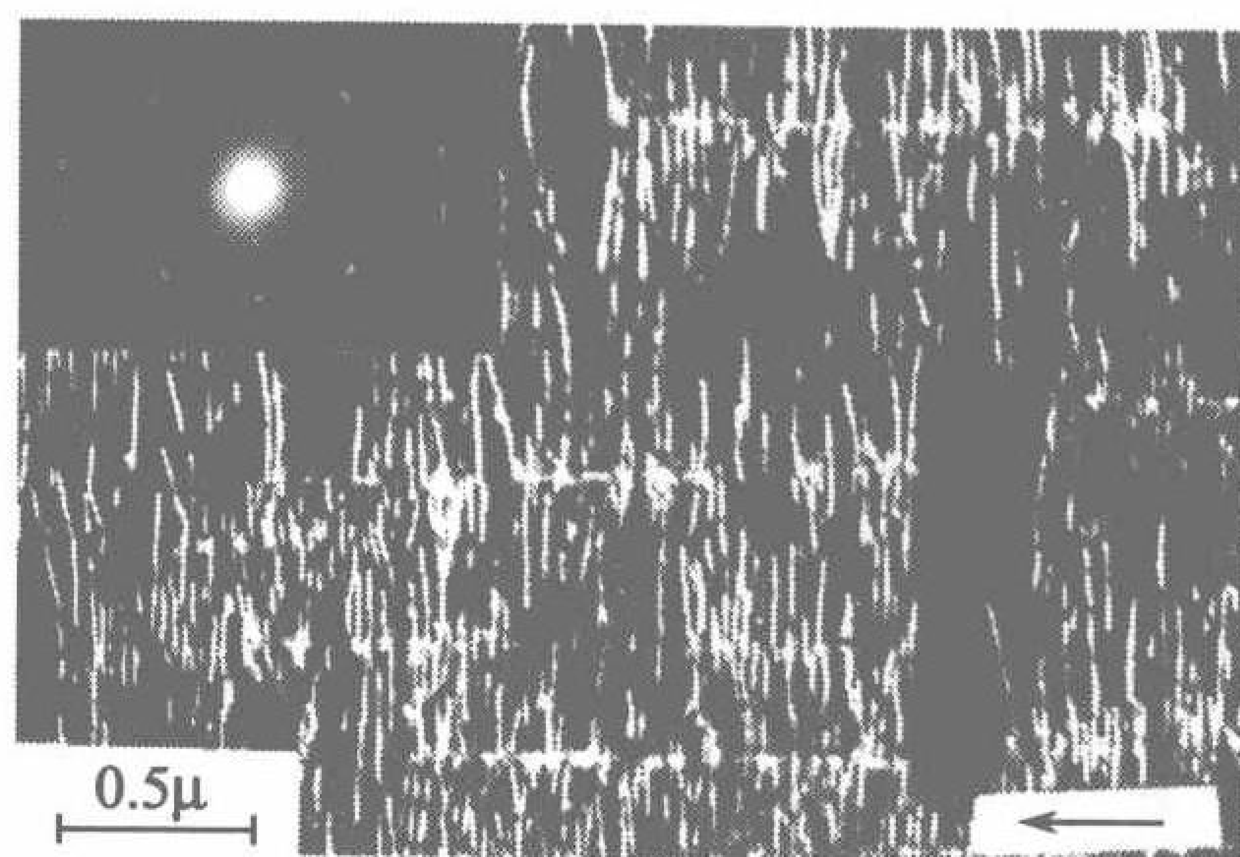


图 5.60　等规聚丙烯在 240℃熔化热处理并缓慢冷却到室温(1K/s)：相互穿插的充分发展的串晶。内置的电子散射图案指示所有晶粒有统一的链取向。Petermann 和 Gleiter 得到[65]

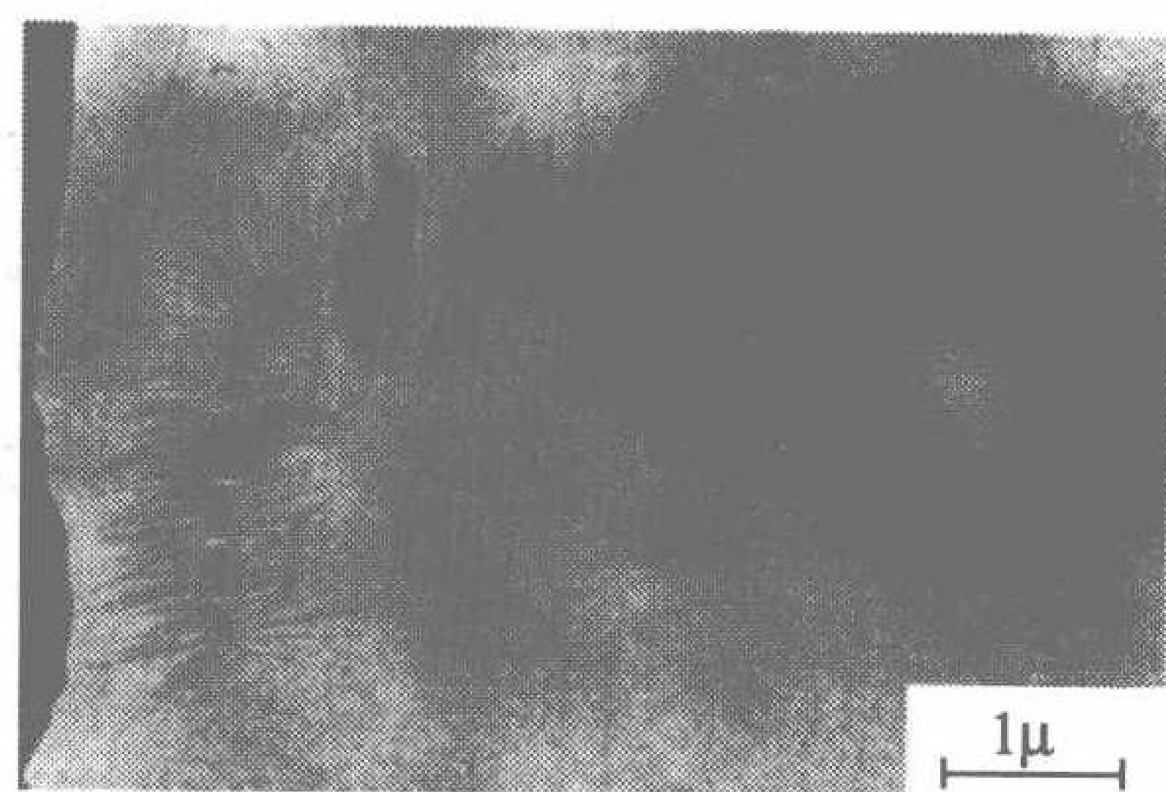


图 5.61　在等规聚苯乙烯取向薄膜中生长的 shish-kebab 电镜图。左侧黑边是微格栅栏，图片由 Petermann 等得到[66]

(1)晶核总是沿着流动方向取向，但生长的原纤不必沿着流线发展。它也可以进入非取向的熔体区域笔直继续生长，或遇到阻碍时改变生长方向。图 5.61 显示等规聚苯乙烯取向薄膜中生长的 shish-kebab 电镜图。薄膜被置于微格栅上。格

栅与粘附的薄膜在 shish-kebab 形成的温度范围内(225～250℃)一起变形。淬冷到室温后得到的图像显示当 shish 生长到格栅其中一栏时弯曲近 90°。正如所显示的，首先是生长的微纤自身在其前端产生局部应变场，使熔体中的链沿微纤方向取向。这里可见是一个**自我支持的生长(self-supported growth)**过程。

(2) 如果原纤生长被冷却制止，重新加热并不再启动纵向生长，与片晶横向生长的性质相反。原纤尖端的应变也会松弛掉，无法恢复。

(3) 原纤生长速度随温度升高而增加，似乎受流变性质而非过冷度控制。图 5.62 显示跟随发展着的双折射 Δn 形成 shish 的实验结果。Δn 的初期增加与熔体中链被拉直有关。随后更强的增加由 shish 的发展所引起。在较高的温度下 shish 显然发展较快。正如所显示的，高温有助于生长着的原纤前端附近的链取向。

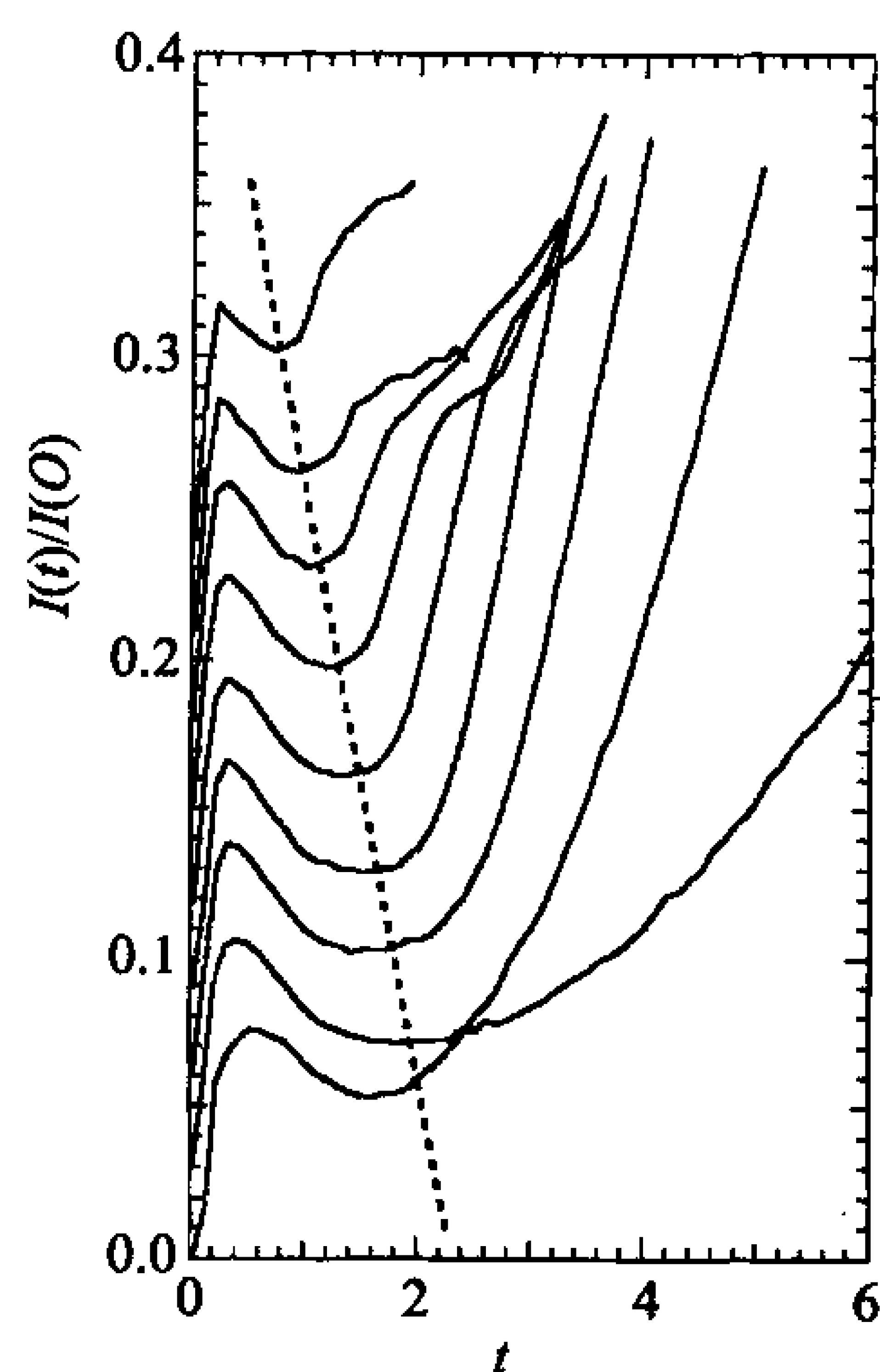


图 5.62　由测量穿过等规聚丙烯样品的光束强度得到的应变熔体中串晶的发展情况(正交偏光)。应变方向与偏光成 45°。Kornfield 等得到[62]

进一步阅读

G. Allegra (Ed.): *Interfaces and Mesophases in Polymer Crystallization*, Advances in Polymer Science 180,181,191, Springer, 2005

P. Barham: *Crystallization and Morphology of Semicrystalline Polymers* in R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, E. L. Thomas (Eds.): Materials Science and Technology Vol. 12 Structure and Properties of Polymers, VCH Publishers, 1993

E. W. Fischer: *Investigation of the Crystallization Process of Polymers by Means of Neutron Scattering* in L. A. Kleintjens, P. J. Lemstra (Eds.): Integration of Fundamental Polymer Science and Technology, Elsevier, 1886

A. Keller: *Chain-folded Crystallisation of Polymers From Discovery to Present Day: A Personalised Journey* in R. G. Chambers, J. E. Enderby, A. Keller, A. R. Lang, J. W. Steeds (Eds.): Sir Charles Frank, An Eightieth Birthday Tribute, Adam Hilger, 1991

L. Mandelkern: *Crystallization of Polymers*, Cambridge University Press, 2002

J.-U. Sommer, G. Reiter (Eds.): *Polymer Crystallization*, Lecture Notes in Physics 606, Springer 2003

B. Wunderlich: *Macromolecular Physics Vols. 1,2,3*, Academic Press, 1973

第 6 章　力学和介电响应

目前高分子材料的绝大部分应用都集中在其力学性能方面，由于高分子熔体与低摩尔质量液体性质不同，高分子固体与传统的结晶固体也有很大差别，因此导致高分子具有很多特殊的性质。高分子通常是良好的弹性体，低摩尔质量的液体只有黏性作用力。而本体高分子在流体和固态情况下都具有黏性和弹性，因此，一般称之为**黏弹性(viscoelastic)**材料，事实上，高分子是这类特殊材料的主要代表。

黏弹行为不仅仅是独立的黏性力和弹性力的叠加，而且还包括一种新的现象-**滞弹性(anelasticity)**，二者是耦合的。施加一个载荷，可以明显地观察到部分形变(即使是可逆性形变)需要一定的时间去完成。

对于不同的高分子材料，弹性、滞弹性和黏性流动对总的力学响应的贡献大小不同，并且，温度的影响尤显著。对温度强烈的依赖性是高分子材料的又一种特殊性质，这与金属或陶瓷材料对温度的弱敏感性是相反的。这种强烈的温度依赖性使高分子材料的某些应用受到了极大的限制。最大的局限性来自**玻璃化转变(glass transition)**，高于此转变温度时，玻璃态表现出的弹性和强度都消失，高分子材料变为类似熔融态，或者由于交联而变成橡胶。另外，在更深层的意义上，还有其他的转变，通常是在较窄的温度范围内力学性质方面发生的变化比较微弱，这些变化有时会导致意想不到的后果。显然，要应用高分子化合物，就需要深刻地了解所有的变化过程。基于这些变化的复杂性，需要从实验和理论两方面来分析描述。

力学研究涉及不同的领域，每个领域都有各自的研究手段。

(1) 在适当载荷下，形变和黏性流动的速率保持很小；

(2) 橡胶的大可逆性形变和高应变速率下高分子熔体的流变性质都表现出非线性行为；

(3) 最后是大形变，屈服和断裂，这对高分子材料的应用是特别重要的。

我们将在这一章讨论第一个问题，大形变、非线性流动和**最终性能(ultimate properties)**的屈服和断裂将在后面的第九章和第十章中阐述。

在电学方面的应用，高分子一般用作绝缘体，既然知道可能的电损耗很重要，就需要了解它们的介电性质对频率和温度的依赖性。我们知道，对于介电材料响应描述，用依赖于电场的时间与依赖于力学响应的时间在形式上是相同的，所以把它们放在这一章中一起讨论。还有导电高分子，也就是通过掺杂处理后具有共轭双键的高分子，它们的性质将单独在下一章中进行介绍。

6.1　响 应 函 数

如果将一个保持足够小的力场或电场施加到一个高分子样品上，样品形变和极化给出的相应响应的线性方程描述。我们将首先处理线性黏弹性，它可以通过多种力学响应函数来分类，然后用时间或者频率表征的相关介电函数来处理线性介电行为。

6.1.1　黏弹性

研究给定样品黏弹性质的直接而简单的方法就是**蠕变实验(creep experiment)**，这个实验是对样品施加一个恒定的瞬时外力，然后测试由此而产生的形变随时间的变化。图 6.1 给出了单轴拉伸载荷作用下拉伸 ΔL_z 后可能的结果示意图。一般情况下，可以发现**蠕变曲线(creep curve)**是三种贡献的叠加：

(1) 完全弹性形变，也就是瞬时响应；

(2) 滞后弹性形变，也就是滞弹性部分；

(3) 黏性流动。

前两项贡献是可逆的，最后一项是不可逆的。

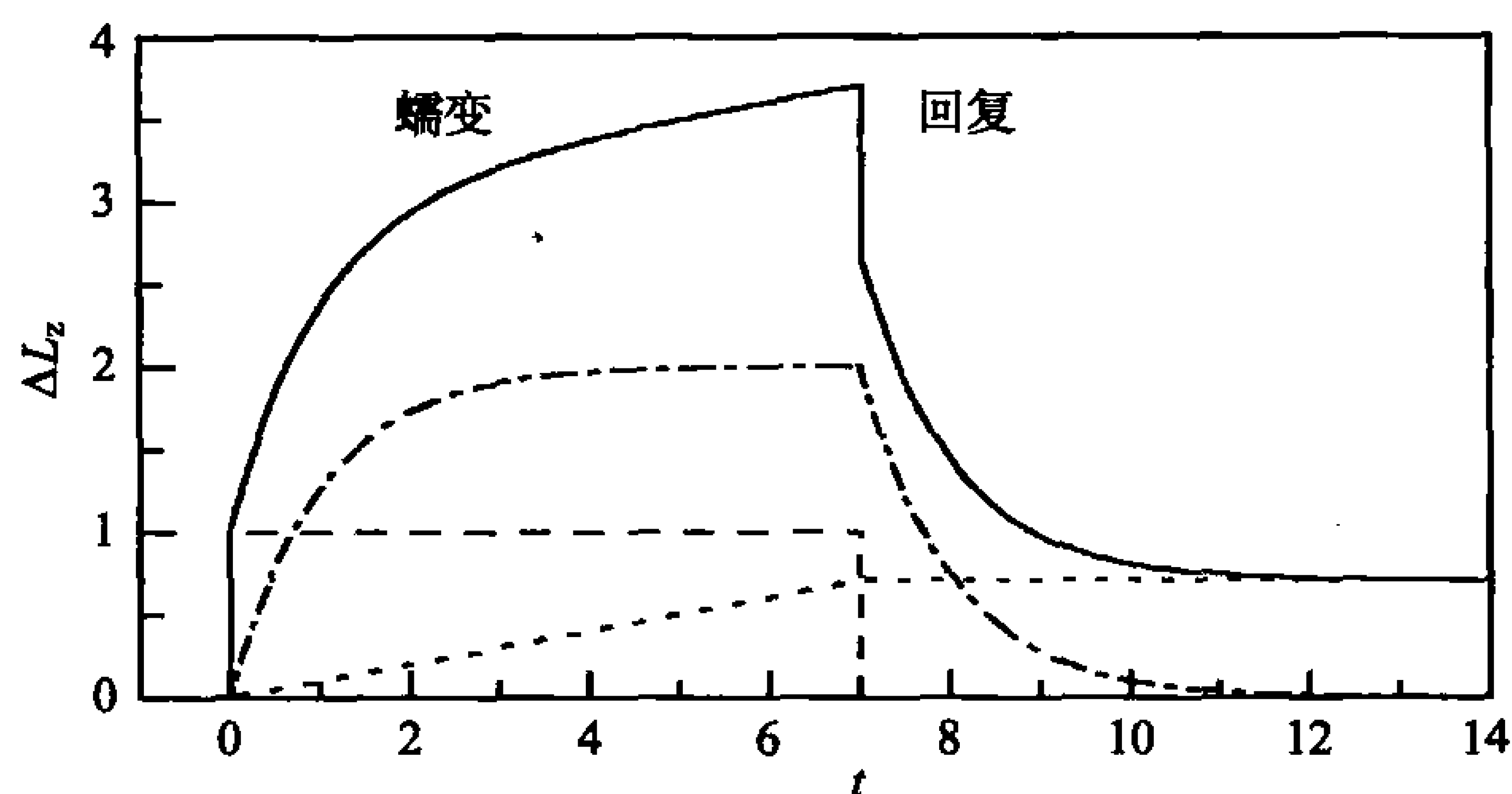


图 6.1　拉伸力作用下高分子样品蠕变曲线示意图。在恒力作用下的伸长 ΔL_z 由瞬时弹性响应(虚线)、滞弹性部分(虚线-点线)和黏性流动(点线)组成，去掉载荷的恢复过程完成以后仍有不可恢复的伸长存在

分别确定可逆和不可逆部分是很有意义的，一种简单的方法就是去掉样品的载荷，随后观察**回复**(recovery)过程，如图 6.1 所示，开始时是瞬时的缩短，随后是缓慢的进一步的长度变小，只有黏性流动部分产生的不可逆部分能够保留下来。

如果施加的外力足够小，蠕变曲线中的 $\Delta L_z(t)$ 与外力成正比，在**线性黏弹性**

范围(linear viscoelastic range)内，可以通过时间依赖的伸长长度与外力的比率来描述响应，对于拉伸作用下的一个样品，**拉伸蠕变柔量(tensile creep compliance)** $D(t)$定义为

$$D(t)=\frac{e_{zz}(t)}{\sigma_{zz}^{0}} \tag{6.1}$$

$e_{zz}(t)$表示时间依赖的纵向应变

$$e_{zz}(t)=\frac{\Delta L_z}{L_z} \tag{6.2}$$

式中，L_z 是样品的原始长度；σ_{zz}^{0}表示 0 时刻恒定的拉伸应力(通常情况下，第一个下标表示施加在垂直表面的法向矢量，第二个下标给出应力的方向)。原则上$D(t)$能够全面表征给定样品的拉伸性质，认清这点很重要。当然，因为不可能在某一个最小值开始记录，也不能延伸到某个最大值，所以实际中的测量受到一定的限制。

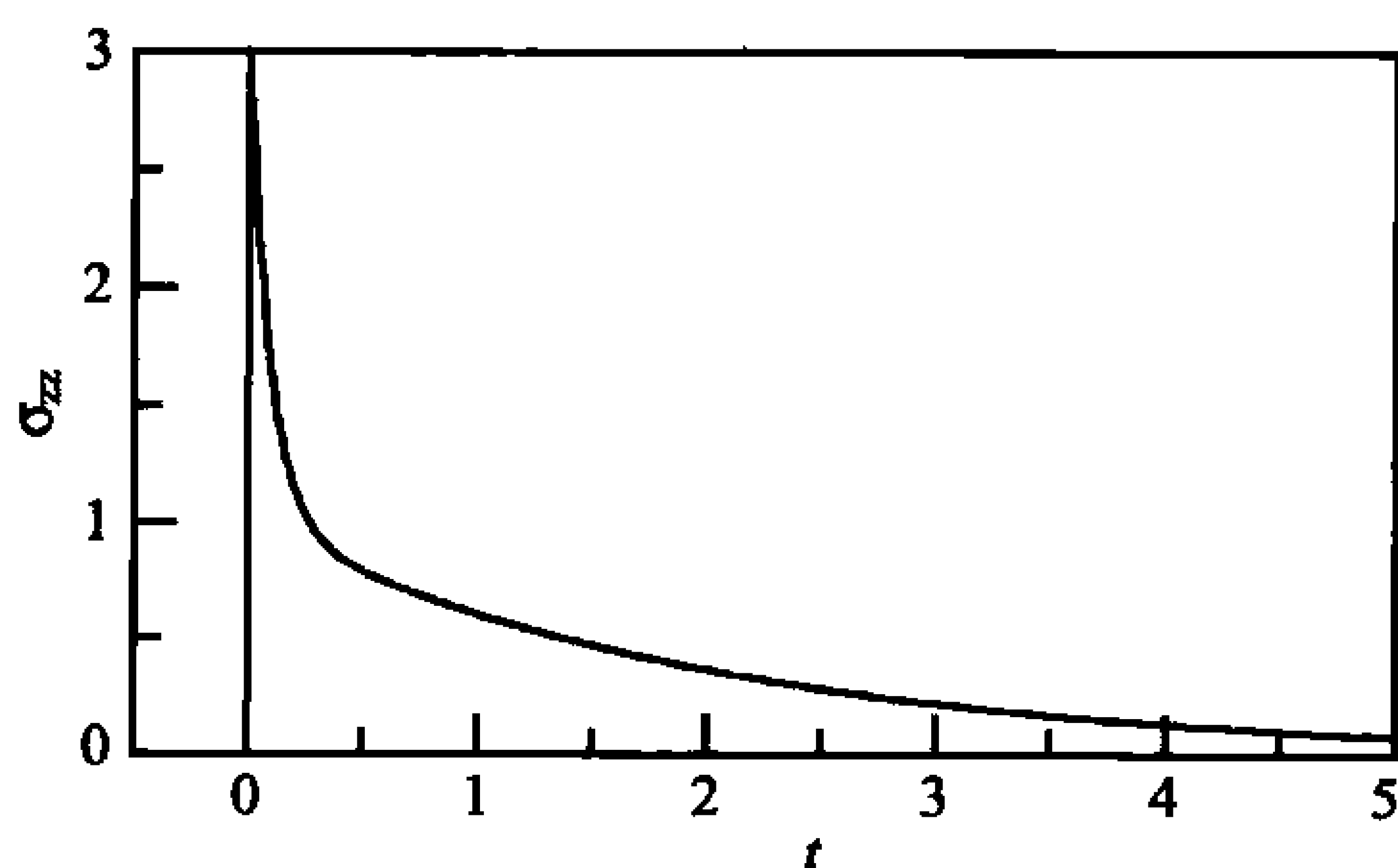


图 6.2 应力松弛曲线示意图

力学测试的第二种方法是**应力松弛实验(stress relaxation experiment)**：将一个恒定的应变瞬时施加在样品上，测定该过程中应力随时间的函数变化关系，图 6.2 给出了单轴变形样品的可能的应力松弛曲线形状，形变发生时，拉伸应力达到最大，然后衰减，接下来是滞弹性部分的贡献。如果样品可以流动，应力将进一步减小，最终完全消失。这类实验的结果可以通过**时间依赖的拉伸模量(time dependent tensile modulus)** $E(t)$来描述，$E(t)$定义为

$$E(t)=\frac{\sigma_{zz}(t)}{e_{zz}^{0}} \tag{6.3}$$

这里，e_{zz}^{0}表示施加的纵向应变。

第三种实验方法是**动态-力学实验(dynamic-mechanical experiments)**，测试过程是将样品放在周期变化的应力场中，例如一个拉伸应力

$$\sigma_{zz}(t)=\sigma_{zz}^{0}\exp(-i\omega t) \tag{6.4}$$

时间依赖的纵向应变 $e_{zz}(t)$如图 6.3 所示，它随着应力频率而改变，但是一般会存在相位差。所以我们将应变记为

$$e_{zz}(t)=e_{zz}^{0}\exp(i\varphi)\exp(-i\omega t) \tag{6.5}$$

动态拉伸柔量(dynamic tensile compliance)$D(\omega)$充分揭示了$\sigma_{zz}(t)$和$e_{zz}(t)$之间的关系，$D(\omega)$定义为

$$D(\omega) = \frac{e_{zz}(t)}{\sigma_{zz}(t)} = \frac{e_{zz}^0 \exp(i\varphi)}{\sigma_{zz}^0} = D' + iD'' \tag{6.6}$$

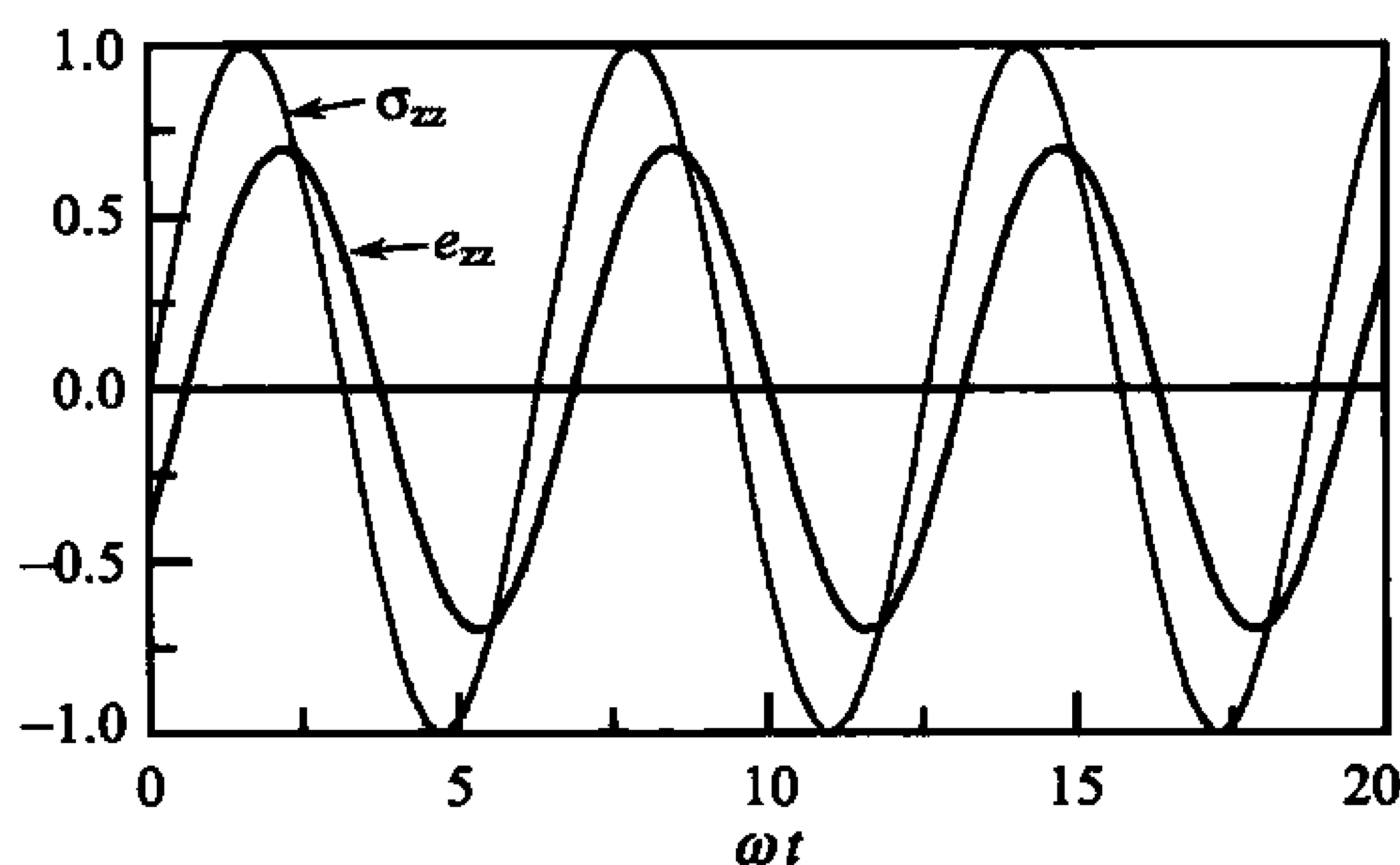


图 6.3　动态力学实验中时间依赖的应力(σ_{zz})和应变(e_{zz})示意图

我们将动态柔量写成$D(\omega)$的函数，是因为它通常随着频率改变。要充分描述给定样品的黏弹拉伸性质，就需要知道完整的函数相关性。

黏弹拉伸性质也可以通过**动态拉伸模量(dynamic tensile modulus)**$E(\omega)$来描述，$E(\omega)$的定义为

$$E(\omega) = \frac{\sigma_{zz}(t)}{e_{zz}(t)} = \frac{1}{D(\omega)} = E' - iE'' \tag{6.7}$$

虚数部分D''和E''前面不同符号的选择是惯例，结果都是负值，如果振荡是$\sigma_{zz}(t) \propto \exp(i\omega t)$而不是如式(6.4)所描述的，则两个符号是相反的。

相似的实验可以在其他类型的力学载荷下完成，特别重要的是**简单剪切(simple shear)**的测量，它决定了剪切应变e_{zx}(垂直于剪切面z=const，沿x方向上单位间隔的位移)和剪切应力σ_{zx}(沿x方向施加在剪切面上的单位面积上的力)之间的关系。样品的剪切性质可以描述为

(1) 剪切柔量(shear compliance)

$$J(t) = \frac{e_{zx}(t)}{\sigma_{zx}^0} \tag{6.8}$$

(2) 时间依赖的剪切模量 (time dependent shear modulus)

$$G(t) = \frac{e_{zx}(t)}{\sigma_{zx}^0} \tag{6.9}$$

(3) 动态剪切柔量(dynamic shear compliance)

$$J(\omega) = \frac{e_{zx}^0}{\sigma_{zx}^0} \exp(i\varphi) \tag{6.10}$$

(4) 动态剪切模量(dynamic shear modulus)

$$G(\omega) = \frac{\sigma_{zx}^0}{e_{zx}^0}\exp(-i\varphi) \tag{6.11}$$

如前所述,一定频率下的动态力学测量不能得到与蠕变或者应力实验相同的信息,为了得到等同的结果,这些实验测量需要频率 ω 在足够大的范围内变化。商业上可用的力学谱仪通常的扫描范围是 3～4 个数量级,即使如此,也仍然满足不了实际需要,因此就存在质疑:与依赖于时间的实验相比较,这样得到的信息是否过于简化?然而,如果实验测量结合温度的变化,就可以得到令人满意的全面描述。我们下面会重新解释这一点。

前面已经介绍了三种描述黏弹性质的实验方法,有人可能会问:得到的结果是不是相关联的?确实是这样的,但是在讨论这个问题之前,让我们先看看介电性能测试。

6.1.2 取向极化

在一个不导电的样品上施加一个电场 E 可以产生极化 P,在静电学中,这个过程用线性关系描述为:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E \tag{6.12}$$

借助介电位移矢量,可以等效地写为

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E \tag{6.13}$$

在这两个方程中,响应都是由介电函数 ε 给出。

如果实验在恒定电场 E_0 中进行,从零时刻开始计时,会发现一般极化度与时间有关,并且分为瞬时极化 P_u 和滞后极化部分 P_{or}。

$$P(t) = P_u + P_{or}(t) \tag{6.14}$$

这个结果,可以用时间依赖的介电函数 $\varepsilon(t)$来表示

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon(t) - 1)E_0 \tag{6.15}$$

或者通过式(6.16)分成两个部分的贡献

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_u - 1)E_0 + \varepsilon_0 \Delta\varepsilon(t) E_0 \tag{6.16}$$

瞬时反应部分 P_u 是由电子云的转移和分子骨架的变形构成,反应时间分别对应于紫外和红外的频率范围。滞后部分 P_{or} 由极性分子流动和永久极化构成。

用交流电来表征样品的介电性质比用直流电更普遍,在正弦变化的电场中,可以用复合符号表示:

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t) \tag{6.17}$$

一般时间依赖的极化度表示成

$$P(t) = P_0\exp(i\varphi)\exp(-i\omega t) \tag{6.18}$$

角度 φ 表示可能的相差。为了描述极化度与场的关系，与动态-力学实验的选择相似，它们的复合比值称之为**复合介电极化系数**(**complex dielectric susceptibility**)，与后者不同，我们将采用密切相关的**复合介电函数**(**complex dielectric function**) $\varepsilon(\omega)$，并定义为

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(t)}{E(t)} = \varepsilon_0 + \frac{P_0}{E_0}\exp(i\varphi) \tag{6.19}$$

$\varepsilon(\omega)$分为实数和虚数两个部分。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \tag{6.20}$$

6.1.3　普适关系

所有涉及的实验都对应一种基本实验方案：首先有一个力或者场，如应力或者电场，然后引起一种响应，如应变或者极化度。所有的情况下都是施加的力和引起的位移通过一个线性方程联系起来。因此，我们始终用**线性响应**(**linear responses**)进行处理。显然很多其他的效应也是以线性响应的形式存在，不仅是其他类型的力学载荷产生的反应，而且施加其他的场也都有类似响应，例如施加一个磁场 B，就会诱导产生磁化强度 M。

所有的情况下都具有相同的第二个特征性质：总是得到一对能量耦合的变量，也就是说，在场作用下的位移是以功的形式表现出来。更明确地说，如果场 ψ 产生的位移是 $\mathrm{d}x$，那么单位体积的功就是

$$\frac{\mathrm{d}W}{v} = \psi\mathrm{d}x \tag{6.21}$$

在拉伸载荷的情况下：

$$\frac{\mathrm{d}W}{v} = \sigma_{zz}\mathrm{d}e_{zz} = D\sigma_{zz}\mathrm{d}\sigma_{zz} \tag{6.22}$$

在剪切应力作用下：

$$\frac{\mathrm{d}W}{v} = \sigma_{zx}\mathrm{d}e_{zx} = J\sigma_{zx}\mathrm{d}\sigma_{zx} \tag{6.23}$$

对于介电实验，如果用介电位移矢量的变化代替 $\mathrm{d}x$，就得到：

$$\frac{\mathrm{d}W}{v} = E\mathrm{d}D \tag{6.24}$$

到目前为止，我们已经讨论了具有特定时间依赖性体系的外力响应，蠕变柔量表示零时刻计时之后恒定的外力引起的反应，动态柔量说明了正弦变化的应力引起的响应。如果施加任意的时间依赖的外力 $\psi(t)$以后会有什么现象发生呢？一个特殊的函数能够使我们处理这种普遍的情况，有时称为**基本响应函数**(**primary re-**

sponse function)，它是通过考虑无限短的脉冲引入的，表示为

$$\psi(t) = \psi_0 \delta(t) \tag{6.25}$$

这里，$\delta(t)$是 delta-函数。用$\mu(t)$表示的基本响应函数描述了这个脉冲引起的时间相关的位移 $x(t)$，并表示为

$$x(t) = \psi_0 \mu(t) \tag{6.26}$$

弄清楚图 6.4 中的一些典型示例是有益的，图 6.4(a)为以指数衰减的振幅开始振荡的衰减谐波振荡器产生一个脉冲；图 6.4(b)说明对纯黏性体的影响是不同的，因为它只是塑性变形，然后保持新的形状；图 6.4(c)表示了纯弹性样品的反应，即虎克(Hookean)固体，只在施加脉冲很短的时间里变形；最后，图 6.4(d)表示指数衰减的全衰减振荡器或者松弛器的反应。

基本响应函数确实能使我们普适地描述任意时间依赖外力引起的位移，该位移为

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \mu(t-t')\psi(t')\mathrm{d}t' \tag{6.27}$$

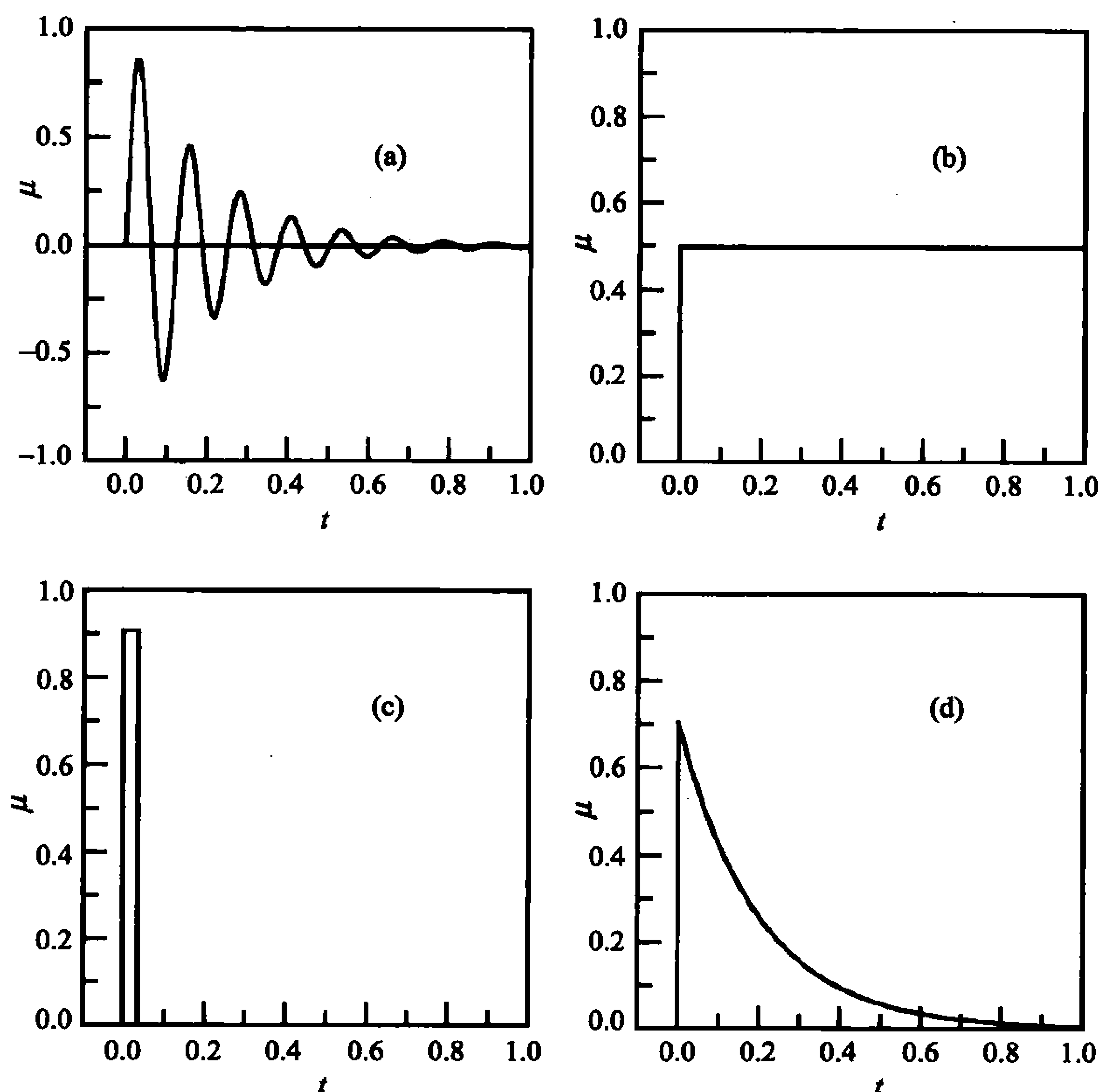


图 6.4　(a)阻尼谐振子的原始响应函数；(b)纯黏性体的响应函数；(c)胡克固体的响应函数；(d)简单松弛体系得响应函数

式(6.27)的物理意义容易理解，积分关系只遵循线性体系的两个基本性质，也就是因果关系原则和叠加原理的有效性。

(1) 因果关系要求给定时间的位移只依赖于以前施加的力，这可以在选定积分的极限处找到表达式。

(2) 利用叠加原理，任一时刻与时间相关的都首先可以被分解成一系列校准过高度的脉冲，之后整个反应可以表示为对所有脉冲响应的加和，积分正好表示了这一过程。

从式(6.27)可以推导出各种反应函数的相互关系，我们用一般变量 x 和 ψ 来表示，第一个例子是零时刻开始计时，振幅是 ψ_0 的外力产生的位移是 $x(t)$，可以从式(6.27)直接得到

$$x(t)=\int_0^t \mu(t-t')\psi_0 \mathrm{d}t' \tag{6.28}$$

至于蠕变实验，其结果通常也可以借助比率表示为

$$\frac{x(t)}{\psi_0}=\alpha(t) \tag{6.29}$$

函数 $\alpha(t)$ 称为**时间依赖磁化系数(time dependent susceptibility)**，由此得到

$$\alpha(t)=\int_0^t \mu(t-t')\mathrm{d}t'=\int_0^t \mu(t'')\mathrm{d}t'' \tag{6.30}$$

两边微分得到 $\mu(t)$ 与 $\alpha(t)$ 的关系：

$$\mu(t)=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}(t) \tag{6.31}$$

其次，考虑应力松弛实验，用一般变量可以表示为

$$x_0=\int_0^t \mu(t-t')\psi(t')\mathrm{d}t' \tag{6.32}$$

这里 x_0 表示强制位移，引入**普适时间依赖模量(general time dependent modulus)** $a(t)$：

$$a(t)=\frac{\psi(t)}{x_0} \tag{6.33}$$

$a(t)$ 与 $\mu(t)$ 通过积分方程联系起来：

$$1=\int_0^t \mu(t-t')a(t')\mathrm{d}t' \tag{6.34}$$

如果我们借助式(6.31)把 $\mu(t)$ 从式(6.34)中消去，就会发现时间依赖磁化系数与时间依赖模量的相互关系为

$$1=\int_0^t \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}(t-t')a(t')\mathrm{d}t' \tag{6.35}$$

将式(6.31)代入式(6.27),得到一个重要的方程式:

$$x(t)=\int_{-\infty}^{t}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t'}(t-t')\psi(t')\mathrm{d}t' \tag{6.36}$$

然后,局部积分得到

$$x(t)=\int_{-\infty}^{t}\alpha(t-t')\mathrm{d}\psi(t') \tag{6.37}$$

在高分子文献中,常被用作基础方程的是式(6.37)而不是式(6.27),式(6.37)还被看作是**玻尔兹曼叠加原理(Boltzmann superposition principle)**的数学公式,它阐述了每个载荷对最后形变的独立贡献,后者遵循简单加法规则,这恰好是积分的物理意义,积分式描述了其贡献。我们看到,每一步骤的后效应就是蠕变曲线,如果从这一步开始,就要用这一步的步高(step height)来衡量。

人们会寻求与前位移 $x(t'<t)$ 的函数相关的力 $\psi(t)$,而不是考虑依赖于以前施加的外力 $\psi(t'<t)$ 的位移 $x(t)$。解决方法很明显:只要把磁化系数 $\alpha(t-t')$ 与约化后的时间相关模量 $\alpha(t-t')$ 互换,将 $\psi(t)$ 表示成松弛曲线的加和即可:

$$\psi(t)=\int_{-\infty}^{t}a(t-t')\mathrm{d}x(t') \tag{6.38}$$

这是玻尔兹曼叠加原理的另一种形式,它在流变学处理中尤其重要。

最后,我们看动态实验,施加的振荡力为

$$\psi(t)=\psi_0\exp(-i\omega t) \tag{6.39}$$

它将产生一个位移,一般写为

$$x(t)=x_0\exp(i\varphi)\exp(-i\omega t) \tag{6.40}$$

将式(6.27)代入式(6.40),其关系式为

$$x_0\exp(i\varphi)\exp(-i\omega t)=\int_{-\infty}^{t}\mu(t-t')\psi_0\exp(-i\omega t')\mathrm{d}t' \tag{6.41}$$

复合振幅的比率

$$\frac{x_0\exp(i\varphi)}{\psi_0}=\alpha(\omega) \tag{6.42}$$

式(6.42)描述了动态实验的结果,$\alpha(\omega)$被称为**普适动态磁化系数(general dynamic susceptibility)**,因此我们可以得到

$$\alpha(\omega)=\int_{-\infty}^{t}\mu(t-t')\exp[i\omega(t-t')]\mathrm{d}t' \tag{6.43}$$

令 $t-t'=t''$,代入式(6.43),并考虑到 $\mu(t''<0)=0$,可以写为

$$\alpha(\omega)=\int_{0}^{\infty}\mu(t'')\exp(i\omega t'')\mathrm{d}t''=\int_{-\infty}^{\infty}\mu(t'')\exp(i\omega t'')\mathrm{d}t'' \tag{6.44}$$

可以看到，初期的响应函数 $\mu(t)$ 和动态磁化系数 $\alpha(\omega)$ 对应一对傅里叶转变。

动态磁化系数一般是一个复合量：

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega) \tag{6.45}$$

事实上，实数部分 $\alpha'(\omega)$ 和虚数部分 $\alpha''(\omega)$ 不是孤立的，而是满足 **Kramers-Kronig 离散关系（Kramers-Kronig dispersion relations）**，它们有如下的形式：

$$\alpha'(\omega_0) = \frac{1}{\pi} P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{6.46}$$

$$\alpha''(\omega_0) = -\frac{1}{\pi} P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{6.47}$$

关系式包括一个特殊类型的积分，叫做 **Cauchy 积分（Cauchy integral）**，在 $\omega = \omega_0$ 时，消除了奇点，在方程(6.46)描述的情况下，它被定义为

$$P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \lim_{\delta\to 0}\left[\int_{-\infty}^{\omega_0-\delta} \frac{\alpha''}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{\omega_0+\delta}^{\infty} \frac{\alpha''}{\omega - \omega_0} d\omega\right] \tag{6.48}$$

它和式(6.47)是等同的，依照这个表达式，两端同步接近 ω_0，正偏离和负偏离相互弥补，奇点也就不出现。在很多统计力学教科书中都可以找到 Kramers-Kronig 关系式的推导，这里，我们给出有关它们的物理起源的一个注释：这个关系式可以被看作是因果原理的结果，因为推导用了唯一条件，就是当 $t''<0$ 时，$\mu(t'')$ 消失。

在外力作用下由于位移所做的功是很重要的，从动态实验可以得到一个既有用又简单的结果，这里外力为

$$\psi(t) = \psi_0 \exp(-i\omega t) \tag{6.49}$$

产生的位移为

$$x(t) = \alpha(\omega)\psi(t) = (\alpha' + i\alpha'')\psi(t) \tag{6.50}$$

为了计算功必须用到 $\psi(t)$ 和 $x(t)$ 的真实值，它们的值就是从在实数部分提取出来的复合符号，因此我们写为

$$\psi(t) = \psi_0 \cos(\omega t) \tag{6.51}$$

和

$$x(t) = \alpha'\psi_0 \cos(\omega t) + \alpha''\psi_0 \sin(\omega t) \tag{6.52}$$

能量通过式(6.53)给出：

$$\frac{1}{v}\frac{dW}{dt} = \psi\frac{dx}{dt} = -\frac{\psi_0^2}{2}\omega\alpha'\sin(2\omega t) + \psi_0^2\omega\alpha''\cos^2(\omega t) \tag{6.53}$$

其中有两部分贡献，一部分与 α' 成正比，另一部分与 α'' 成正比，这两部分只是代表功的两个不同方面，第一部分的贡献在正负值之间的呈周期性变化，说明驱动部分和被驱系统之间的能量交换，显然，与第一项有关的能量，在前半个周期中储存在被动体系中，接下来的半个周期内完全返还。

第二部分的贡献在本质上是不同的，因为在平均时间内产生一个非零正值：

$$\frac{1}{v}\overline{\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t}} = \frac{1}{2}\psi_0^2\alpha''(\omega) \tag{6.54}$$

因此，被驱系统要做功。如果样品在等温条件下，那么内能 ε 就不会变化，也就是

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}} = 0 \tag{6.55}$$

因为根据热力学第一定律：

$$\mathrm{d}\varepsilon = \mathrm{d}W + \mathrm{d}Q \tag{6.56}$$

我们发现：

$$\overline{\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t}} = -\overline{\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}} \tag{6.57}$$

这意味着能量的消耗，也就是系统以热的形式兑现。

我们看到磁化率把对体系所做功的弹性部分和黏性耗散部分分开了，并分别表现在实数部分 $\alpha'(\omega)$和虚数部分 $\alpha''(\omega)$，虽然这两部分代表的物理意义不同，但是二者不是彼此孤立的，认识到这一点是非常重要的，事实上，它们通过 Kramers-Kronig 关系式[式(6.46)和式(6.47)]联系在了一起。

我们以另一个常用的物理量-**损耗角正切(loss tangent)**来结束这部分的讨论，损耗角正切定义为

$$\tan\delta(\omega) = \frac{\alpha''(\omega)}{\alpha'(\omega)} \tag{6.58}$$

根据定义，$\tan\delta(\omega)$描述了损耗功和可逆功的比值。

6.2 松弛模式

解释可逆性滞后响应物理意义的一个很好例子是在极性流体中发现的取向极化现象。首先，考虑没有外场的自然状态，这种情况下没有极化是由于极化单元在样品中的取向分布呈各向同性引起的，如果外加一个电场，取向分布就会改变，由于偶极子在场方向上优先取向，所以分布函数呈各向异性，因此得到一个非零值的取向极化度 P_{or}。

对极化单元很弱的偶合体系，它们可以相对独立地重新取向，P_{or}可以通过简单方法计算，并且只出现在电场中偶极子的内能和分子转动的动能之间的竞争中，很多物理化学教科书中都有计算结果，其近似结果为

$$P_{\mathrm{or}} \approx c_{\mathrm{m}}\frac{|p|^2|E|}{3kT} \tag{6.59}$$

式中，P 是重取向单元的偶极矩；c_{m} 是数密度。

突然施加一个电场后要建立新的平衡需要一定的时间，为了了解滞后的起因，首先观察流体中的转动动力学。由于各种分子间作用力很强，单位偶极子不能自由转动，但其运动符合统计规律。对独立单元，这种运动可以描述为**转动扩散**(**rotational diffusion**)，也就是说，相当于一系列连续的、不关联的**角进程**(**angular steps**)。扩散运动引起在某一时刻 τ 的彻底重新取向；事实上，τ 是表征一个体系中不相关单元转动运动态的唯一参数；因此，它为取向分布函数的所有变化设定了时间标度；所以，它也决定了变化的电场要建立新平衡所需要的时间。

滞后力学响应的微观背景是什么呢？众所周知，人们可以将高分子流体看作是高分子各种构象态的集合，不同构象态的数量取决于玻尔兹曼统计定律。现在，如果施加一个力场，就会导致构象数的变化，比如考虑承载拉伸应力的橡胶，显然，沿着应力方向延伸的构象占优。各种构象态的建立和样品增长需要一定的时间，这个时间必须与构象转变的时间尺度相对应。

与前面讨论的介电响应相比，力学响应更复杂。在彼此独立的极化单元体系中，介电松弛源于它们各自的重新取向；但人们发现橡胶的力学松弛并非如此。在这里，我们处理的是分子链不同构象间的转变，而不是单个基团的运动。在这种情况下，存在很多不同的**模式**(**modes**)，并且会在很宽的特征时间范围内发生变化，而不仅仅是一个过程，因此，样品在相应时间拉伸应力作用下的响应与单个恒定时间不相关，并且很复杂。

高分子力学行为中也存在一种与偶极子重新取向的情况相似的简单情况，在玻璃态的高分子中，多数大尺度构象转变是不能发生的，但是仍然有局部构象可能发生转变，比如，在有侧基的高分子中可以观察到这种情况，在下一部分中将举出一个例子说明高分子分子链的侧基只有两种构象状态。对高分子施加应力就会引起各自构象数的变化，并且在给定的时间内以一定的跳跃速度在两种状态之间重新分布，承载负荷后的样品在形状上的宏观变化只与特征时间相关。

在所有这些讨论的例子中，我们关注的问题是瞬时施加一个外场而导致的从非平衡态到新平衡态的转变过程，伴随该过程的自由能降低是变化的驱动力，用力学的术语说就是：当一个体系的自由能“增大”时，体系处于“紧张”状态；体系达到平衡则处于“松弛”状态。相应地，所有向新平衡转变的滞后转变一般称作**松弛过程**(**relaxation process**)，这个名词甚至包括那些潜在的微观运动。“松弛”的概念在文献中的意思很广泛，它不仅仅局限于开始提到的应力松弛实验，那只是一种特殊情况。

6.2.1　单时间松弛过程

众所周知，时间依赖的宏观松弛过程反映的是潜在的微观动力学，现在，我们可以着手寻找用于正确描述所观察到的时间依赖的滞后响应动力学方程。

只包含单个特征时间的简单情况有一种显而易见的选择，基于统计力学理论，德拜曾经在一个关于极性液体的介电性质的著名工作中涉及该问题，我们在推导上述简单力学松弛过程方程的时候，只考虑两种构象态之间的相互转变和剪切应力作用下的蠕变实验，表达式为

$$\frac{\mathrm{d}e_{zx}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{\tau}[e_{zx}(t)-\Delta J\sigma_{zx}^{0}] \tag{6.60}$$

它是一个线性的一级微分方程，意味着一个假设：对于处在非平衡态的系统，松弛速率随着与平衡态距离的增加而线性增加，这不是专门用于处理我们的问题的特殊表达式，类似的方程在热力学中广泛地用于描述各种不可逆过程的动力学，重要的是，该方程只包含一个时间常量，即**松弛时间(relaxation time)**τ。

另一个参数 ΔJ 决定了施加一个应力 δ_{zx}^{0}后，产生的剪切应变中滞弹性所作贡献的平衡值，乘积 $\Delta J\delta_{zx}^{0}$得到的是平衡值，与物理意义一致，ΔJ 叫做**松弛强度(relaxation strength)**，实际上，这是一个普适的名称，也可以用于其他松弛实验中的类似参数，它们的共同之处是决定着影响的程度，例如对应变，应力或者极化的贡献。

蠕变实验中松弛方程的解可直接地写出，松弛过程相当于从零时刻逐步施加应力 δ_{zx}^{0}，其解为

$$e_{zx}(t)=\Delta J\sigma_{zx}^{0}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \tag{6.61}$$

它正确地表达了单时间松弛过程中观察到的蠕变曲线，这个过程的物理性质包含在两个参数 ΔJ 和 τ 中，后者与两种构象态的转变速率一致，但很难预测和解释松弛强度。直观上很明显，剪切应力作用下总数目改变的先决条件是活性单元“形状”的变化，只有这样才会引起能量的变化，把所有单体作为整体或者只用一个侧基来表示单元相互作用能是很困难的，如果与前面提到的电场下偶极子的相互作用相比，就更加困难了。因此，微观背景下的力学松弛强度的计算较少而且对测量值的定量解释有异议就不足为怪了。

松弛方程(relaxation equation)[式(6.60)]不仅适用于梯度变化的外部条件，而且适用于平衡值 $\Delta J\delta_{zx}^{0}$不是常量而随时间变化的情况，它还特别适用于动态力学实验，显然，施加一个振荡剪切应力

$$\sigma_{zx}(t)=\sigma_{zx}^{0}\exp(-\mathrm{i}\omega t) \tag{6.62}$$

意味着在样品上施加一个振荡变量以便达到平衡应变 $\Delta J\delta_{zx}(t)$，把它代入到松弛方程可以得到

$$\frac{\mathrm{d}e_{zx}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{\tau}[e_{zx}(t)-\Delta J\sigma_{zx}^{0}\exp(-\mathrm{i}\omega t)] \tag{6.63}$$

振荡应力产生的振荡应变可以通过式(6.10)得到

$$e_{zx}(t)=\sigma_{zx}^{0}J(\omega)\exp(-\mathrm{i}\omega t) \tag{6.64}$$

如果把上述解代入式(6.63),然后方程两边取常用对数,就得到动态柔量,具体结果通过下列方程给出:

$$J(\omega) = \frac{\Delta J}{1 - \mathrm{i}\omega\tau} \tag{6.65}$$

有的文献也用具有简单形式**德拜过程(Debye process)**来描述单时间松弛过程的动态柔量,它是 $\omega\tau$ 和 ΔJ 乘积的函数,分为实部和虚部,即

$$J(\omega) = J' + \mathrm{i}J'' = \frac{\Delta J}{1+\omega^2\tau^2} + \mathrm{i}\frac{\Delta J\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{6.66}$$

图 6.5 用变量 $\omega\tau$ 的对数来表示 J' 和 J'',考虑到实验结果通常包含几个量级,采用对数表示不仅方便,而且还有一个优点,就是得到的曲线具有对称性,表示损耗的虚部构成了一个对称的钟形曲线,并且在 $\omega\tau=1$ 处达到最大值。

如果将 J'' 写成下列形式:

$$J'' = \frac{\Delta J}{10^{-\lg(\omega\tau)} + 10^{\lg(\omega\tau)}} \tag{6.67}$$

其对称性显而易见。

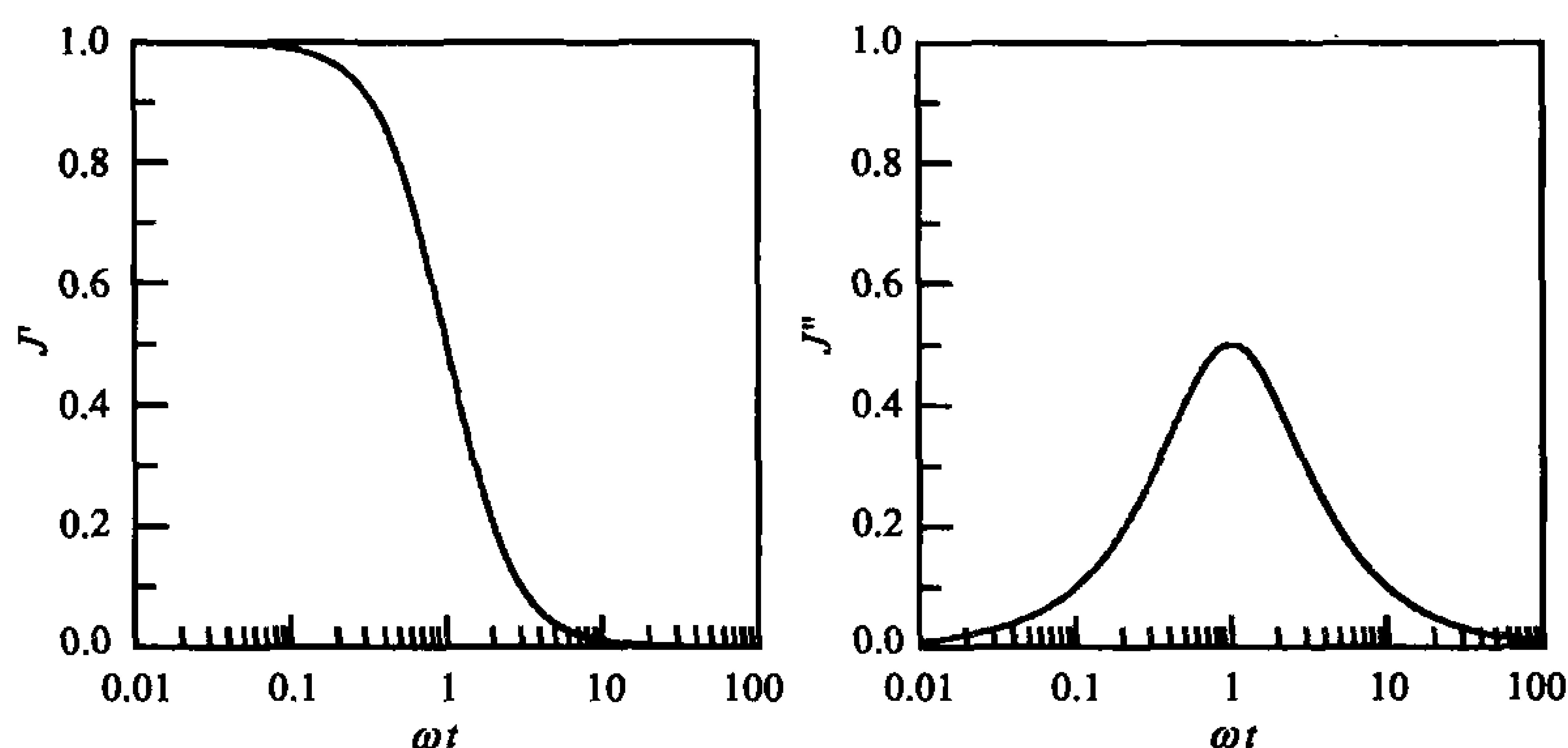


图 6.5　德拜过程中动态柔量的实部(左图)和虚部(右图)

实部在损耗最大值附近急剧减小,并且其物理原因也很容易找到。如果施加具有一定频率的力场,并且该频率比系统的转变速率小,此时,与场的周期相比,热平衡的建立快,这样,体系就能一直保持平衡,因此,我们可碰到准状态并且观察到整个松弛强度。相反,如果施加场的频率比转变速率大,平衡就很难建立,体系只能随平均应变的变化而变化,其效果为零,区域之间的交叉只在 $\omega\tau\approx 11$ 的范围内发生。

J'' 的最大值和 J' 最大减小速率都在相同的频率范围内,而且损耗曲线下面的面积和松弛强度 ΔJ 成正比,积分后得到下列关系式:

$$\int_{-\infty}^{\infty} J'' \mathrm{dlg}(\omega\tau) = \frac{\pi}{2\ln 10}\Delta J \tag{6.68}$$

事实上，这些性质不是德拜过程特有的，它有更深的意义并拓宽了其有效范围。根据 Kramers-Kronig 关系式，J' 和 J'' 相互依赖，对这些方程的深入研究也说明，损耗的同时 J' 不发生变化的情况原则上是不可能的，这两个效应是同步的，因为它们是因果关系。

介电损耗曲线有一个特征宽度，半高宽总计 1.2 个数量级(decades)，与振荡系统在共振频率处的损耗相比，德拜过程的损耗曲线要宽得多，1.2 个数量级的半宽事实上表示所有松弛系统中损耗曲线的下限，因此，较窄的损耗曲线表示了振荡贡献的存在，或者一般而言，表示惯性力矩效应。

如果一个样品的动态柔量或者介电函数与德拜过程一致，那么 **Cole-Cole 图(Cole-Cole plot)** 就提供了一种简单的检验方法。让我们来看一个介电单时间松弛过程：如果所选的偶极子极化度的表达式与式(6.66)相似，并考虑介电常数是 ε_u 的瞬时电场极化，那么介电函数的形式为

$$\varepsilon = \varepsilon_u + \frac{\Delta\varepsilon}{1+\omega^2\tau^2} + \mathrm{i}\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{6.69}$$

对所有的 $\omega\tau$ 值和与之相关的 ε' 和 ε'' 分别在同一平面作图，如图 6.6 所示，得到一个半圆。圆的起点：当 $\omega\tau=0$ 时，在 $\varepsilon'=\varepsilon_u+\Delta\varepsilon$ 处；终点：当 $\omega\tau\to\infty$ 时，在 $\varepsilon'=\varepsilon_u$ 处。Cole-Cole 图呈现圆形的证据是很明显的，因此我们可以写出式(6.70)：

$$\begin{aligned}\left[\varepsilon' - \left(\varepsilon_u + \frac{\Delta\varepsilon}{2}\right)\right]^2 + (\varepsilon'')^2 &= \left[\frac{2\varepsilon' - 2\varepsilon_u - \Delta\varepsilon}{2}\right]^2 + (\varepsilon'')^2 \\ &= \left[\frac{2\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon(1+\omega^2\tau^2)}{2(1+\omega^2\tau^2)}\right]^2 + \frac{\Delta\varepsilon^2\omega^2\tau^2}{(1+\omega^2\tau^2)^2} \\ &= \frac{\Delta\varepsilon^2(1+\omega^2\tau^2)^2}{4(1+\omega^2\tau^2)^2} = \frac{\Delta\varepsilon^2}{4}\end{aligned} \tag{6.70}$$

例如，图 6.6 给出了纵向方向带有电偶极子的棒状分子(标记为 C_6C_3)的介电研究结果，左边的 Cole-Cole 图表示低分子化合物液相的测试结果，数据点分布排在半圆弧上，表示是一个德拜过程，右边的数据是高分子聚硅氧烷的主链上有侧基 C_6C_3 棒的测试结果，显然，耦合改变了自旋动力学，所以它不再是德拜过程，这种情况下，比较满意的数据处理结果是采用经验公式得到的，函数形式为

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1+(-\mathrm{i}\omega\tau)^\beta} \tag{6.71}$$

在文献中，它被称之为 **Cole-Cole 函数(Cole-Cole function)**，包括一个附加参数 β，如果 β 值与 1 相差越大，其结果与单时间松弛的偏离也就越明显，上例中，我们得到 $\beta=0.92$。

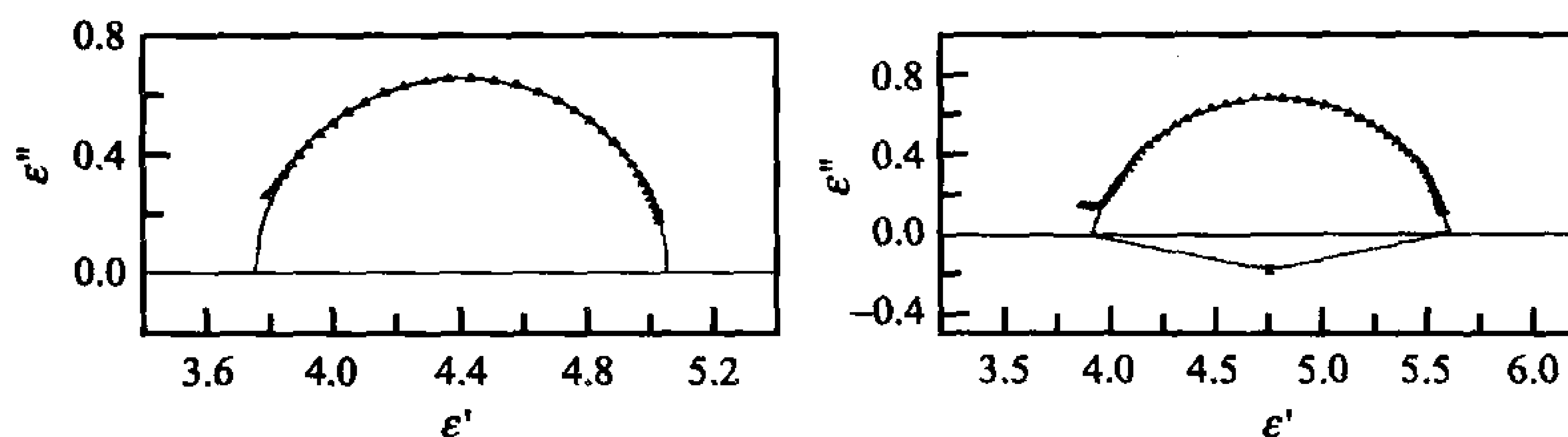


图 6.6 偶极子带有棒状分子的介电数据的 Cole-Cole 图，左图为低相对分子质量棒状分子的结果，右图中的结果为聚硅氧烷的侧基是棒状分子的结果[67]

6.2.2 滞后和松弛时间谱

在确定了单时间松弛过程的性质以后，我们也有办法来表示更复杂的行为，在线性关系式控制的体系中，可以通过叠加原理完成，例如在考虑剪切性质的时候，我们可以将动态柔量 $J(\omega)$ 写作是德拜过程加和的一般形式，其中松弛时间是 τ_l，松弛强度是 ΔJ_l。

$$J(\omega) = J_u + \sum_l \frac{\Delta J_l}{1 - \mathrm{i}\omega\tau_l} \tag{6.72}$$

通常用积分形式表示更恰当：

$$J(\omega) = J_u + \int \frac{1}{1 - \mathrm{i}\omega\tau} L_J(\lg\tau)\mathrm{d}\lg\tau \tag{6.73}$$

积分式中确定系统松弛性质的特征函数是 $L_J(\lg\tau)$，叫做剪切柔量 J 的**滞后时间谱(retardation time spectrum)**。

相同的函数还可以用于描述体系蠕变实验的结果，只需要用相关的式(6.61)给出基本的蠕变函数代替德拜过程的动态柔量即可：

$$J(t) = J_u\Theta(t) + \int\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]L_J(\lg\tau)\mathrm{d}\lg\tau \tag{6.74}$$

这里，振幅为 J_u 的直接反应是用 Heaviside 函数来表示，在 $t>0$ 时，其值等于 1，$t<0$时，等于 0。

叠加的方法开始被认为纯粹是一种形式，其实，它有物理意义，并且在许多情况下都是有效的。我们主要处理不同构象态之间的转变动力学，它包括局部的变化和许多单体单元以至整条链的协调运动，因此，这种假设是合理的：整体的动力学是大量独立**松弛模式(relaxatory modes)**的叠加，并且每一个松弛模式都是一个单时间松弛过程。事实上，后面将要讨论的 Rouse 模型或是蛇行模型理论都符合这种模式，因此，它可以被看作是一种普适的概念。

剪切柔量 $J(t)$ 和 $J(\omega)$ 也可以用作表述剪切作用下的剪切模量 $G(t)$ 和 $G(\omega)$

的性质，但这会明显地改变松弛时间，首先考虑单个德拜过程，如果加上一个叠加的完全弹性部分再计算相关的动态模量，就得到

$$J(\omega) = J_u + \frac{\Delta J}{1 - i\omega\tau} \tag{6.75}$$

所以

$$\begin{aligned} G(\omega) &= \frac{1}{J(\omega)} = \frac{1 - i\omega\tau}{J_u(1 - i\omega\tau) + \Delta J} \\ &= \frac{1}{J_u} \frac{J_u - i\omega\tau J_u + \Delta J - \Delta J}{J_u + \Delta J - i\omega\tau J_u} \\ &= \frac{1}{J_u} - \frac{\Delta J}{J_u J_r} \frac{1}{1 - i\omega\hat{\tau}} \end{aligned} \tag{6.76}$$

这里定义 J_r 为

$$J_r = J_u + \Delta J \tag{6.77}$$

τ'表示另外一个时间常量，定义为

$$\hat{\tau} = \tau \frac{J_u}{J_r} \tag{6.78}$$

下标"r"和"u"分别表示 "松弛"和"非松弛"部分。还可以引入剪切模量的"松弛"和"非松弛"极限值，分别为

$$G_r = \frac{1}{J_r} \tag{6.79}$$

$$G_u = \frac{1}{J_u} \tag{6.80}$$

通过 G 的变化，可以得到松弛强度：

$$\Delta G = G_u - G_r \tag{6.81}$$

利用这些参数，就得到了动态模量的简单形式：

$$G(\omega) = G_u - \frac{\Delta G}{1 - i\omega\hat{\tau}} \tag{6.82}$$

与动态柔量相比，这个结果的重要性在于改变了特征时间，并且从 τ 到 τ' 的变化可以很大，例如，玻璃化转变的松弛过程，即高分子样品从玻璃态向橡胶态转变的松弛过程，其柔量大小变化有四个数量级，这种巨大变化对应于 τ 和 τ' 的比值。

在实际处理过程中，不是通过 ΔJ_l 和 τ_l 确定的德拜过程的叠加以方程(6.73)的形式来表示给定样品的黏弹性，而是以基于 ΔG_l 和 τ'_l 确定的单时间松弛过程来描述同样的性能，我们以积分的形式写出：

$$G(\omega) = G_u - \int \frac{1}{1 - i\omega\hat{\tau}} H_G(\lg\hat{\tau}) \mathrm{d}\lg\hat{\tau} \tag{6.83}$$

它包含的特征函数 $H_G(\lg\hat{\tau})$ 与 $L_J(\lg\tau)$ 明显不同。$H_G(\lg\hat{\tau})$ 被称作 G 的**松弛时间谱(relaxation time spectrum)**。

时间相关的模量的相应表达式为

$$G(t) = G_r + \int \exp\left(-\frac{t}{\hat{\tau}}\right) H_G(\lg\hat{\tau}) \mathrm{d}\lg\hat{\tau} \tag{6.84}$$

为了表明式(6.84)的正确性，我们必须证明德拜过程的时间依赖模量确实等于指数函数 $\exp\left(-\frac{t}{\hat{\tau}}\right)$，作为依据，首先用方程 (6.31) 计算初级响应函数 $\mu(t)$：

$$\mu(t) = \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t} = \frac{\Delta J}{\tau}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + J_u\delta(t) \tag{6.85}$$

然后利用式(6.34)：

$$1 = \frac{\Delta J}{\tau}\int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right)G(t')\mathrm{d}t' + J_u\exp\left(\frac{t}{\tau}\right)G(t) \tag{6.86}$$

得到：

$$\exp\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{\Delta J}{\tau}\int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau}\right)G(t')\mathrm{d}t' + J_u\exp\left(\frac{t}{\tau}\right)G(t) \tag{6.87}$$

方程两边同时对时间求导数，并且都除以 $\tau^{-1}\exp(t/\tau)$ 得到：

$$1 = \Delta J G(t) + J_u G(t) + \tau J_u \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} \tag{6.88}$$

对时间二次微分得到方程：

$$0 = J_r \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} + \tau J_u \frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d}t^2} \tag{6.89}$$

通过下面的方程可以求解：

$$G(t) = G_r + \Delta G \exp\left(-\frac{t}{\hat{\tau}}\right) \tag{6.90}$$

其解是：

$$0 = -\frac{J_r}{\hat{\tau}} + \tau J_u \frac{1}{(\hat{\tau})^2} \tag{6.91}$$

或者：

$$\hat{\tau} = \tau\frac{J_u}{J_r} \tag{6.92}$$

与式(6.78)一致。式(6.90)和式(6.92)可证明式(6.84)是正确的。

尽管用类似 $H_G(\lg\hat{\tau})$ 或 $L_J(\lg\tau)$ 的松弛或者滞后时间谱来求得实验上的模量或者柔量函数很困难，但是它却一直被用来描述实验数据。积分式(6.73)、(6.74)、(6.83)或者式(6.84)其中任何一个的倒数都属于不适定性问题。这种情

况下，数据上无可避免的小波动都会通过数学运算法则将其放大很多，因此导致推导出的量出现很大的偏差。现代数学程序允许在解决方案中包含附加有关光谱函数的部分从而有所帮助，如果应用这些程序，情况就会得到改善，计算的谱图的准确性也可能令人满意。

这部分主要讨论了在实验中观察到的柔量与模量特征时间的差别，在解释这些差别的时候，我们要用两个不同的符号，即符号 τ 表示**滞后时间(retardation time)**和 τ' 表示**松弛时间(relaxation time)**，在接下来的部分，我们将不再进行这种区分，对所有实验观察的特征时间都用 τ 来表示。

6.3　特定松弛过程和流动行为

在介绍了类似德拜过程和推导出的谱图表示法之类的各种相互联系的响应函数和基本概念以后，我们进入这一章的第二部分，重点表述和讨论高分子的真实行为。事实上，松弛过程在高分子的行为中占主导地位，并且使得与温度和频率相关的性质复杂化。

我们对要考虑的问题已经有了一个恰当的概述，正如反复强调过的一样：处理高分子流体就意味着要处理可能存在于整个分子链中的各种各样的构象态。热平衡是一种热能激发的分子链在各种构象态之间转变的动态状况，微观动力学通过宏观实验得以体现，在某些力学或者介电实验中观测到的松弛速率等于某些基团构象间的转变速率。

一条分子链构象的转变速率包括一个相当宽的范围，只包含几个相连单体单元的局部重新排列通常是很快的，其速率与普通液体的速率相当。更多分子序列的构象转变则需要更长的时间，如果松弛模式与整个分子链相关，就更加表现出对相对分子质量的依赖性，因为此时的松弛要传播更长的距离。高分子流动行为受这些迟缓模式的控制，因此设定了松弛谱的**末端区(terminal region)**，也就是长时间末端。

一个样品的松弛模式的速率不是均匀地覆盖整个谱图范围，通常观测到的图谱被分成了几个松弛速率累积的区域，每个区域属于具有相似源头过程的一个群，按惯例用希腊字母 α,β,γ 来标定这些群，并且用 α 表示出现在最高的温度下具有最低转变速率的过程，另一方面，用 γ 表示观察到的在低温端的具有最高转变速率的过程。

这一章其余的部分，我们将讨论高分子中下面几种主要松弛过程的性质：

(1) 在玻璃态观察到的局部松弛过程；

(2) 提供橡胶弹性和高分子熔体黏弹性的较长分子链间的序列的协同松弛过程；

(3) 控制流动行为的链扩散；

(4) 部分结晶态中与晶区和非晶区中的链段序列的耦合运动相关的特殊松弛过程。

6.3.1　局部过程

图 6.7 给出的是玻璃态的聚甲基丙烯酸环己酯(PCHMA)的动态剪切实验结果，从图中可以观察到这个松弛过程在力学频谱的频率范围内恰好产生最大损耗，随着温度的升高，这个最大损耗移向更高值。

考虑到 PCHMA 的化学组成，这里的"γ 过程"有一项明显的任务：就是反映环己基侧基在椅式构象和船式构象之间的翻转运动；由于这个过程改变了侧基的形状，因此，它与施加的剪切场一致；实验上观测到只要高分子链上有环己基侧基，这一过程就存在，从而证明这种说法是正确的。对所有观测的样品，其松弛速率都是相似的，所以被认为这是一种具有局部松弛特征的模式。

图 6.8 给出了 Arrhenius 图中松弛速率和温度的关系，图中的数据是通过对聚丙烯酸环己基酯和聚甲基丙烯酸环己基酯的实验得到的，结果呈线性说明这是一个激发过程，可通过 Arrhenius 定律得出松弛时间：

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\widetilde{A}}{\widetilde{R}T} \tag{6.93}$$

松弛速率 τ^{-1} 等于两个构象态之间转变的速率，实验测得的活化能 $\widetilde{A} = 47\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，与完成转变需要跨越的能垒相同。

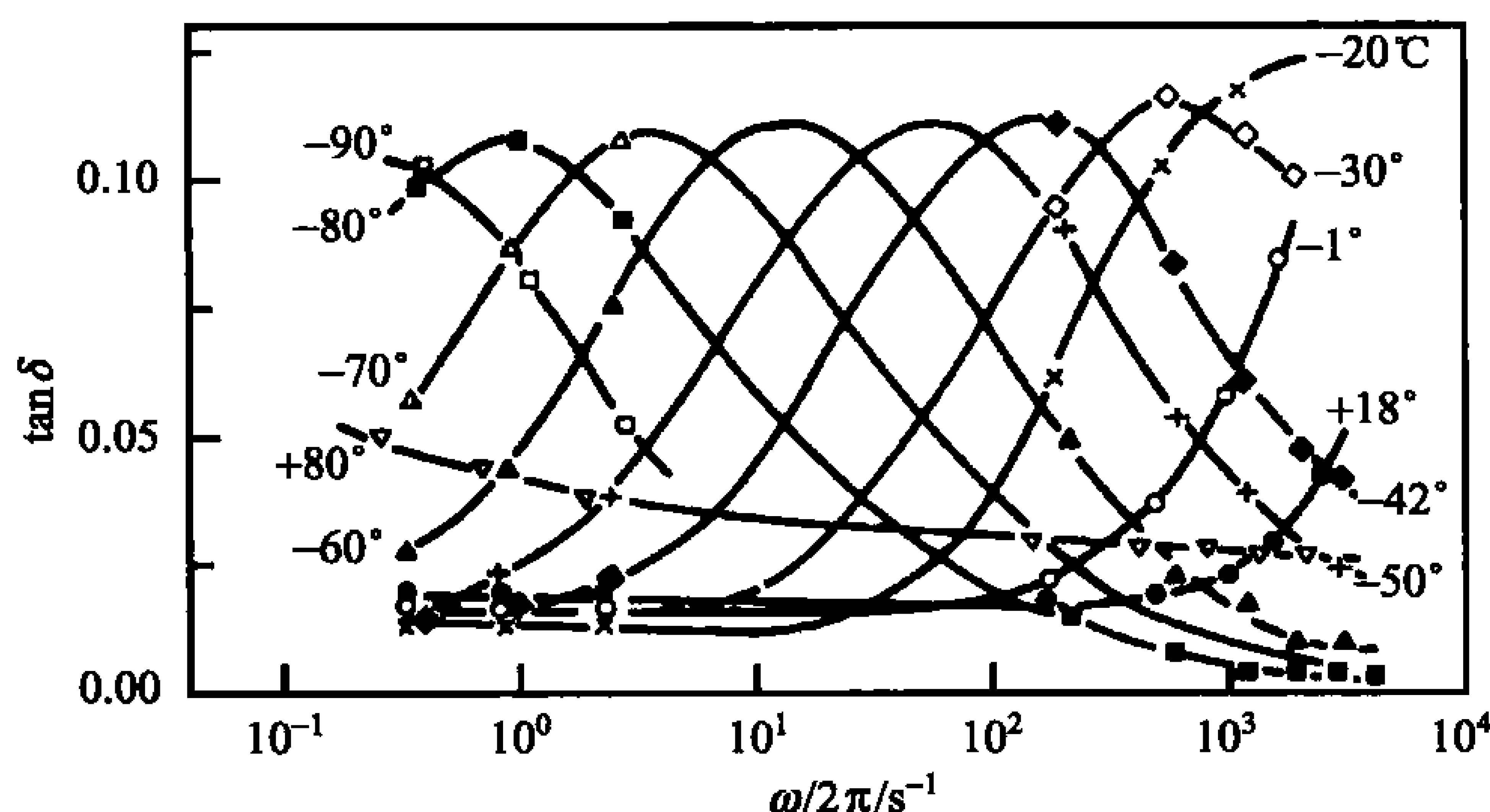


图 6.7　在图中所示温度下侧得的聚甲基丙烯酸环己酯频率依赖的力学损耗角正切[68]

在图 6.7 中需要注意的一个明显事实是：峰的振幅和损耗曲线的形状不随温度的变化而变化。结合 Arrhenius 定律中的温度变化规则，就可以为这种行为找到一种可能的实验程序，这样就可以测定一定频率下随温度变化的损耗曲线，而不

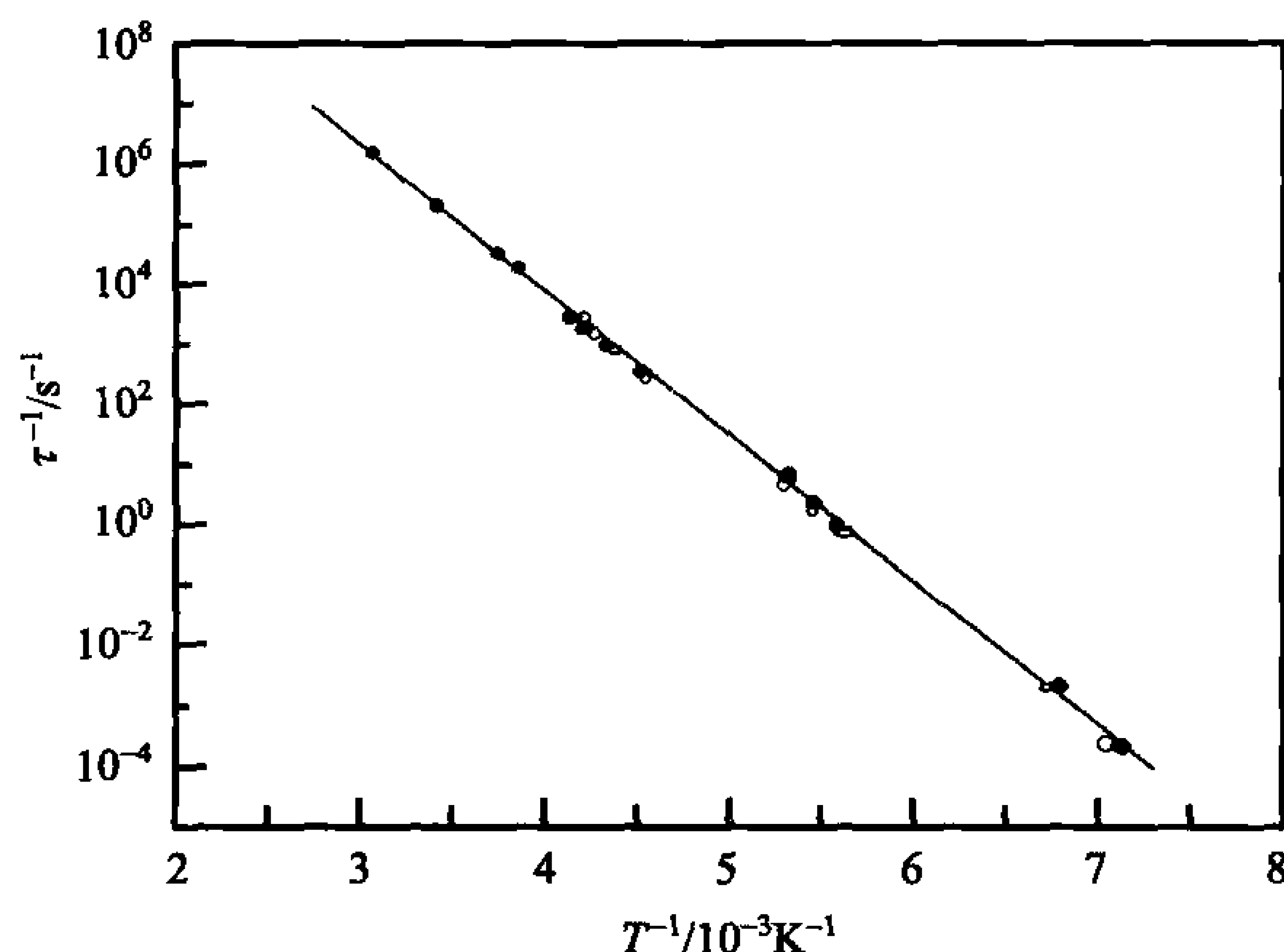


图 6.8　聚丙烯酸环己基酯(空心点)和聚甲基丙烯酸环己基酯(实心点)γ 过程的温度依赖松弛速率

是测定一定温度下随频率变化的损耗曲线,图 6.9 给出了这样的测试结果,可以看到它们提供了相同的信息,通过记录这两种测试方法中的最大损耗同样可以得到松弛速率与温度之间的关系。

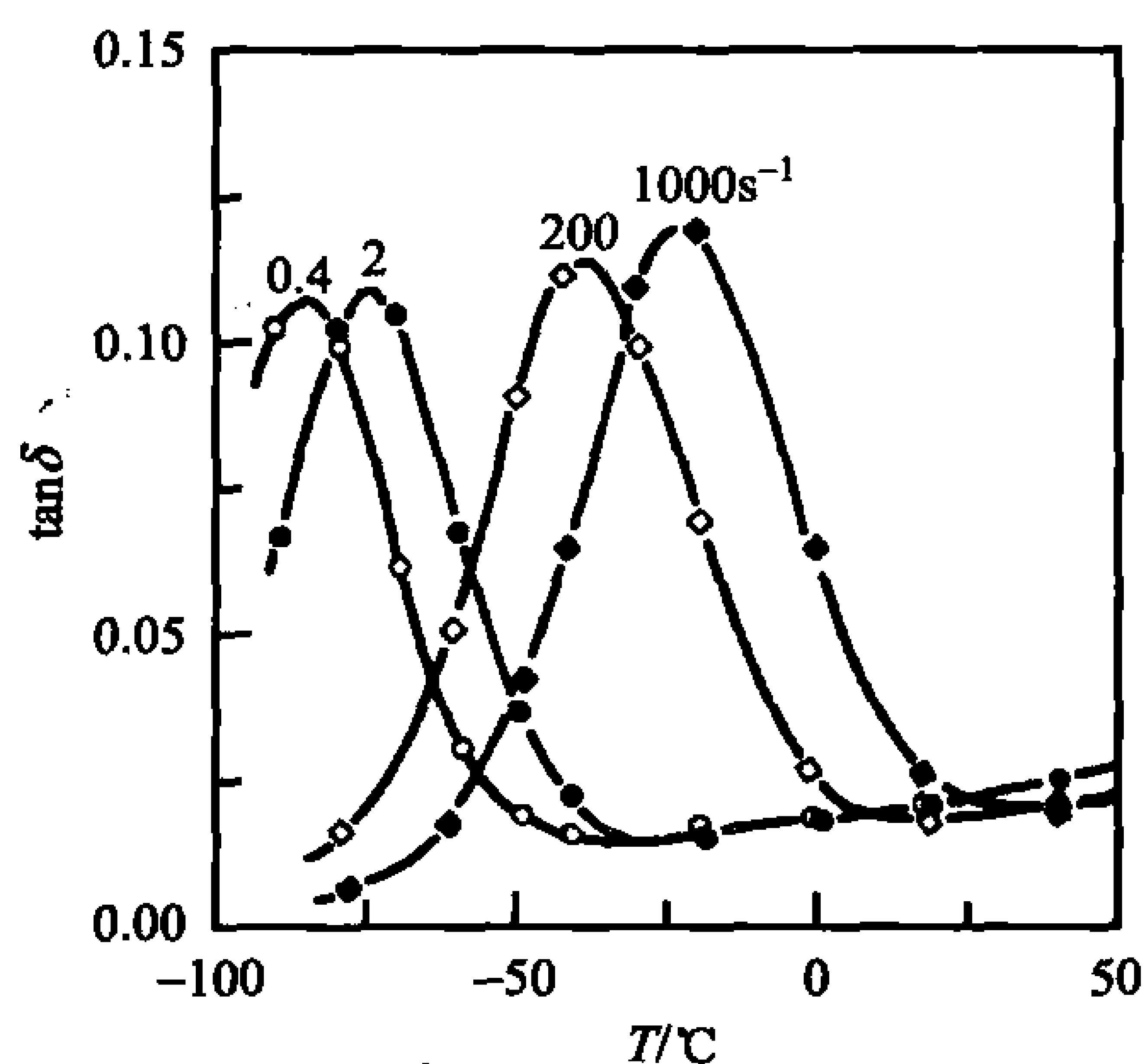


图 6.9　不同固定频率下测得的 PCHMAγ 过程的温度依赖损耗角正切[68]

综合频率和温度相关的测试方法可以进一步建立一个重要的普适程序,对于包含较宽时间范围的松弛群,在实验过程中经常遇到实验设备的极限频率不够高,实验曲线也就不全面,而在不同温度下的实验就可以弥补这种缺陷,就像示例中指出的那样,损耗曲线的不同部分可以通过改变温度使之对应于不同的频率范围,利用这种性质就可以得到整个损耗曲线,不同温度得到的各部分曲线可以在 $\lg\omega$ 轴上通过适当的移动连接起来,最后得到一条连续的曲线。

这种方法在文献中称之为**时间-温度叠加原理(time-temperature superposition principle)**,这个合成的结果称为**主曲线(master curve)**,对于一个热激发的德拜过程来说,这个原理的基础很容易理解,根据式(6.65),动态柔量和动态模量是 $\omega\tau$ 乘积的函数,或者是 $\lg\omega\tau$ 的函数,如果应用式(6.93),也可以将柔量表示为多项和的函数:

$$J(\lg\omega\tau)=J\left(\lg\omega+\lg\tau_0+\frac{\widetilde{A}}{\widetilde{R}T}\lg e\right) \tag{6.94}$$

这个表达式告诉我们有两种方法可以得到柔量 J 的变化：即要么移动 $\lg\omega$，要么移动 T^{-1}，式(6.94)告诉我们频率和温度效应是等效的。

建立一条主曲线的先决条件是：损耗曲线的形状在温度变化时必须保持不变。对于所讨论的体系，这一点是符合的，如图 6.10 所示，实验测试得的曲线通过沿 $\lg\omega$ 轴适当移动之后，与动态剪切模量的实部和虚部一致。这个例子是一种理想的情况，因为不需要通过对各个部分的合成就可以得到完整的曲线。然而更多情况下，要建立一条主曲线就意味着要研究所有松弛过程，即使不能确定曲线的形状是否与温度有关，这么做对建立主曲线也是有用的，因为它能够提供一个粗略的概况，这对于定性地考虑问题是很有帮助的。

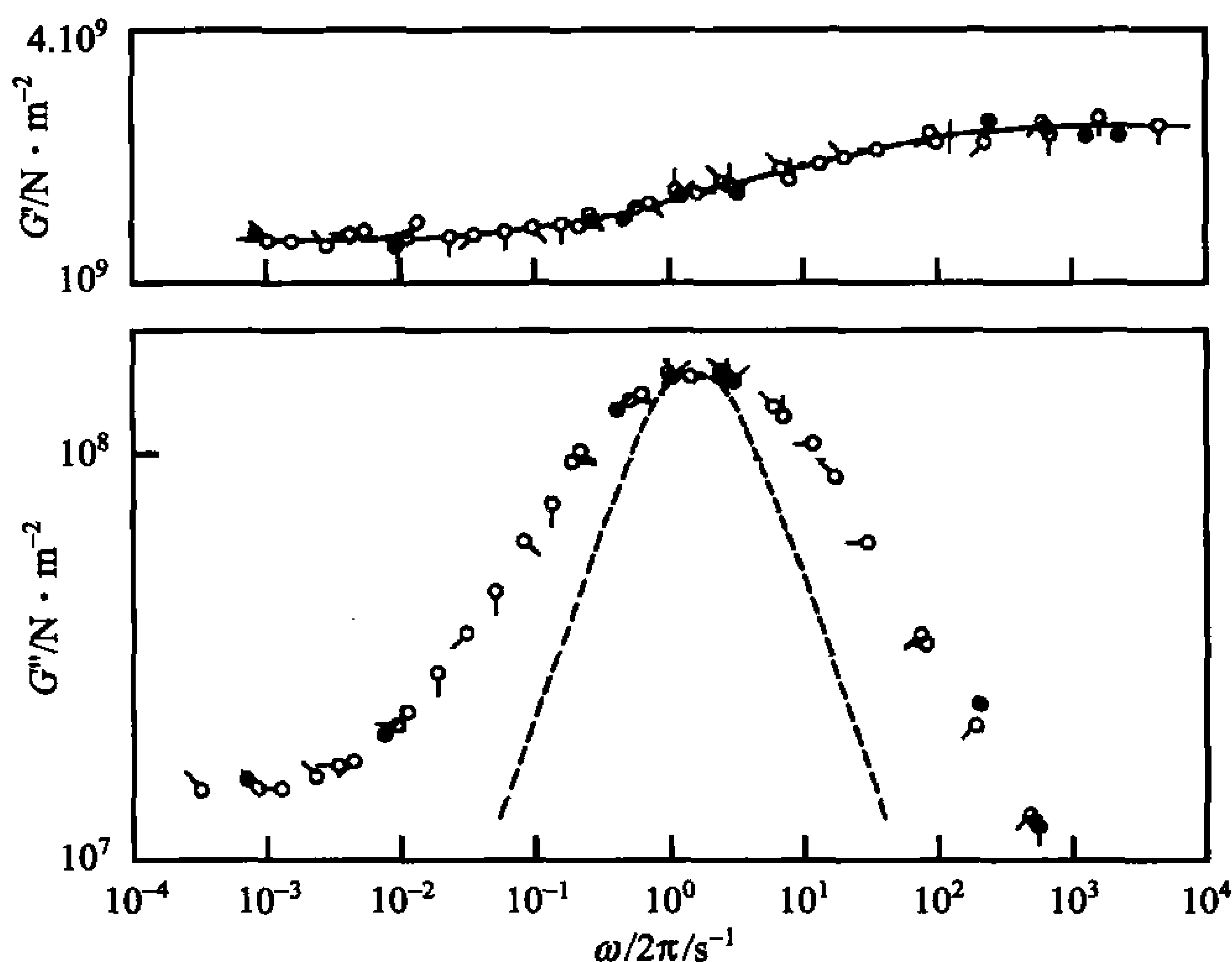


图 6.10　不同温度下 PCHMAγ 过程范围内动态剪切模量的实部和虚部的实验结果合成的主曲线。曲线代表－80℃下的黏弹性质，虚线表示完美的德拜过程[69]

图 6.10 还给出了与德拜过程的对比，我们注意到环己基的 γ 过程与单时间松弛过程不是完全一致而是变宽了，这可能是相邻侧基团的耦合引起的，因为一个侧基构象的改变可能对相邻的基团影响很大，更明确地说，跳跃速率可能依赖于邻近基团的构象，从而可能导致在松弛时间上有一个分布，使得损耗谱加宽。

6.3.2　玻璃态-橡胶态转变和熔体流动

图 6.11 给出的是聚苯乙烯在剪切应力作用下，温度从－268℃～296.5℃之间的蠕变曲线。从图中可以看到，蠕变柔量跨越了 9 个数量级这么一个宽广的范

围，在最低温度处，力学性能上表现为玻璃态，在温度的另一端因柔量 J 随时间呈线性增加主要表现为黏性流动。从类固态到类液态的转变是以系统性的方式连续发生的，图中曲线随温度的改变方式进一步表明松弛过程遵循时间-温度叠加原理。温度的变化导致蠕变柔量沿着 $\lg t$ 轴移动然而形状上并没有明显的本质变化，这个结果与刚才讨论的局部过程是相同的：温度改变以后，$J(t)$ 的不同部分出现在实验时间范围内，把它们重新组合就可以得到主曲线。用这个方法可以得到整条蠕变曲线，形状如图 6.12 所示。通过粗略地计算各个部分的时间可以估算总的时间范围，我们发现这是一个大约 20 个数量级的宽广范围。

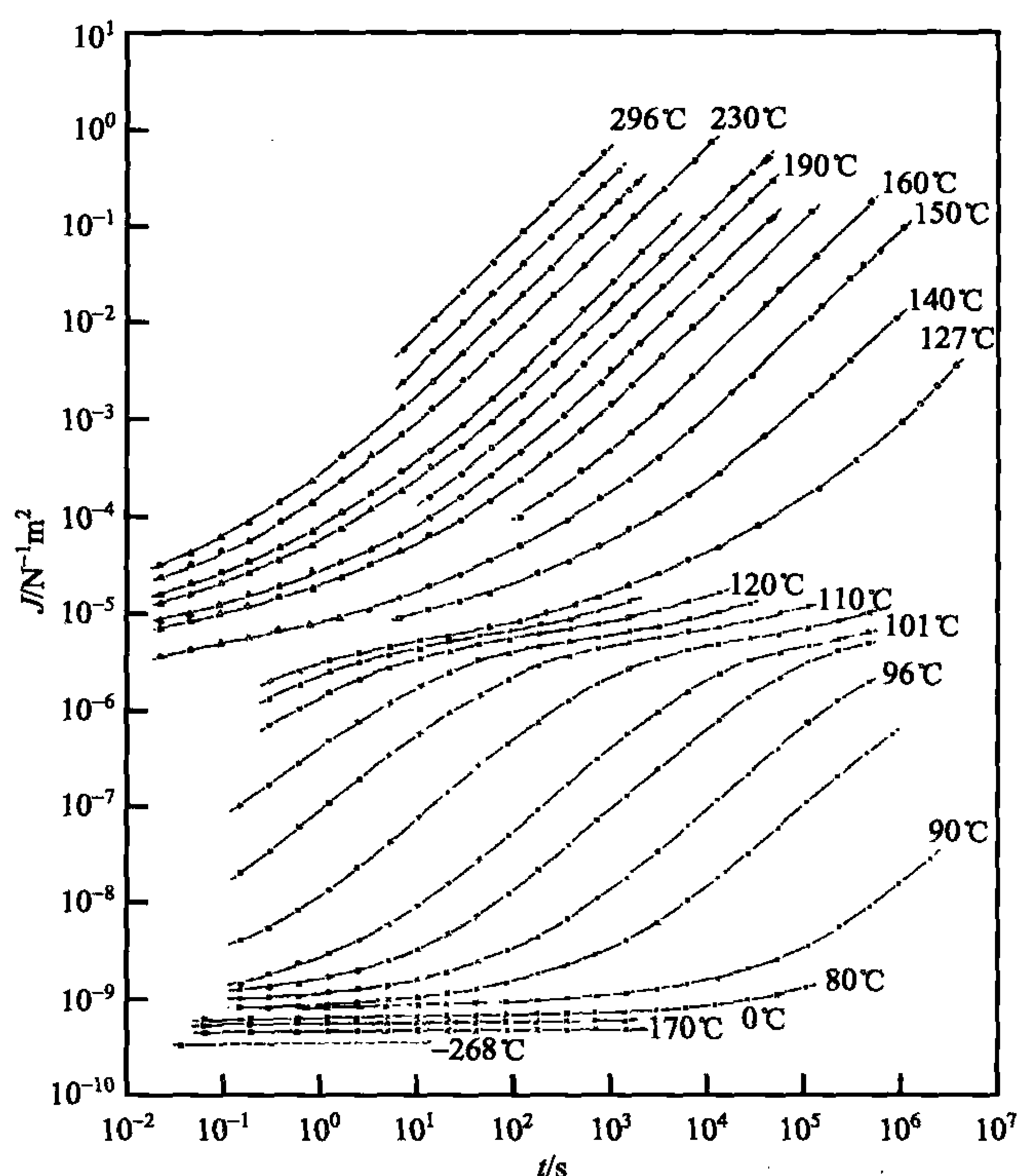


图 6.11 不同温度下测得的聚苯乙烯（$\overline{M}_w=3.85\times10^5\,g\cdot mol^{-1}$）蠕变柔量[70]

$J(t)$具有由几个部分组成的特征形状，在具有数量级为 $10^{-9}\,N^{-1}m^2$ 类固态柔量的玻璃态区域之后，出现一个额外的滞弹性变形，并最终引起一个大小为 $10^{-5}\,N^{-1}m$ 数量级的剪切柔量，后面的这个值是典型的橡胶柔量，在一段时间内保持平台，之后是 J 稳定的线性增加，这表明是黏性流动。这里所给出的聚苯乙烯的蠕变曲线并不是特例，可以被看作是所有无定形，即非晶态高分子的代表，它们的蠕变由以下四个部分组成：

(1) 玻璃态区域;

(2) 玻璃态-橡胶态转变,也就是通常所说的"α 过程";

(3) 橡胶态-弹性态转变平台;

(4) 末端流动区域。

这些是决定无定形高分子力学性能的基本要素,下面我们进行简要的讨论。

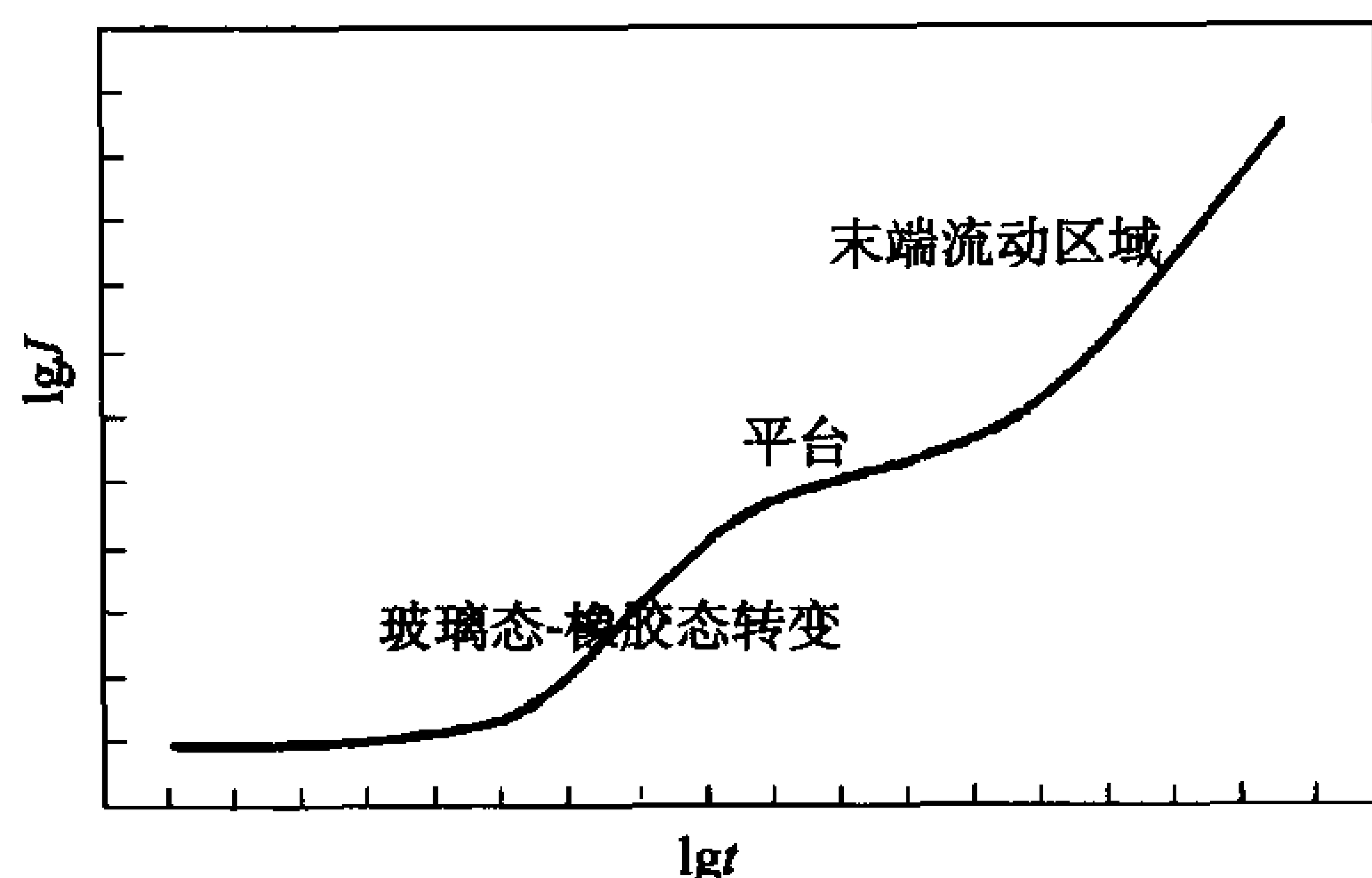


图 6.12　根据图 6.11 中不同部分的曲线形状给出的聚苯乙烯完整蠕变曲线的总体形状

涉及高分子的玻璃态-橡胶态转变这个主要性质时,马上就可以得到第一个重要结论。我们发现转变时间随着温度系统地移动,很显然这里处理的是一个纯动力学现象,而不是像熔融过程或者固-固转变那样的结构转变。曲线表明样品表现出玻璃态还是橡胶态的行为只取决于时间,温度的影响是间接的,它决定了将玻璃行为和橡胶行为分开的特征时间。

在第 9 章中,我们将讨论橡胶的性质,橡胶是由化学交联的大分子组成的交联网络。由于回复力较弱,和固体相比,对橡胶施加应力就会产生很大的形变。在蠕变柔量曲线上,与橡胶的柔量相当的高度位置观察到一个平台,说明高分子的熔体实际上像一个临时网络。这种现象表明高分子液体具有一种特有的性质:链缠结,即起到交联作用的链连接而引起的受限运动。与真正交联的化学本质不同,缠结只在抑制流动的有限时间内有效,该时间在蠕变曲线平台区的末端变得很明显。

过了平台以后,高分子开始流动。直观上很明显,链解缠结需要的时间随着摩尔质量的增大而延长,这表现在相应的平台增宽。后面的图 6.16 中给出的聚苯乙烯动态力学实验的结果说明了这种行为,同时该数据表明也存在一个下限:摩尔质量减小到某个值的时候,平台就消失了,之后玻璃态-橡胶态转变和末端流动区域会重合在一起。平台的消失意味着缠结网络的消失,观察到的结果告诉我们缠结效应只在高于某个最小摩尔质量时才会出现,对每一种高分子都可以得到一个特征摩尔质量,就是缠结极限处的摩尔质量(molar mass at the entanglement limit)。

图 6.11 中在高温处测得的结果表明恒定蠕变速率下的黏性流动由黏度 η_0 决定：

$$\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t} \propto \frac{1}{\eta_0} \tag{6.95}$$

由于流体黏度与解缠结时间有关，式(6.95)对熔融黏度也适用。确实，η_0 和缠结熔体的解缠结时间表明它们对摩尔质量具有相同的依赖性。图 6.13 收集了多种高分子黏性测试的结果，这些结果都符合指数定律：

$$\eta_0 \propto M^{\nu} \tag{6.96}$$

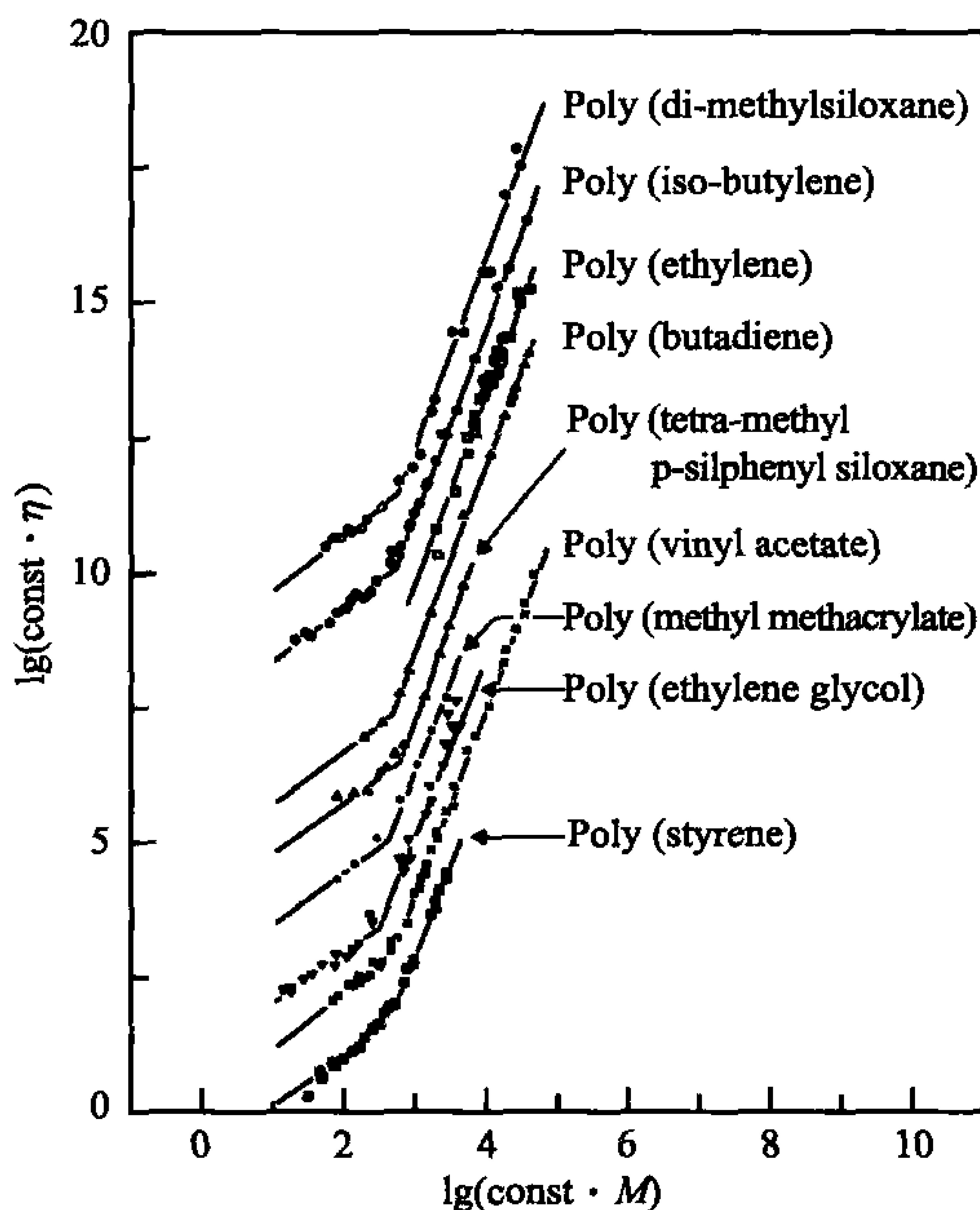


图 6.13　高分子的黏度随摩尔质量的变化。为了便于比较，曲线在水平和垂直方向作了适当移动[71]

从图中可以看到两个区域，并且跟这两个区域相关的不同的指数 ν 在**临界摩尔质量**(**critical molar mass**)M_c 处相交，当摩尔质量低于 M_c 时，$\nu=1$，摩尔质量高于 M_c 时，$\nu\approx3.2\sim3.6$，如果黏度测量的范围进一步扩展到超高摩尔质量区域，最后会观察到指数 $\nu=3$。图 6.14 给出了 1,4-聚异戊二烯(PI)的测试结果，其摩尔质量高达 $3\times10^6\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$。

图 6.16 表明的另一个重要信息是：由橡胶态-弹性态平台隔离开的两部分的力学响应对摩尔质量的依赖性不同，与末端流动区域相反，玻璃态-橡胶态转变很大程度上不受摩尔质量的影响，这个结果告诉我们因外加场而导致的链平衡按两

步进行，并且这两步之间有一定的滞后时间。第一步，经过松弛模式建立的平衡只包含由缠结距离决定的从链段到具有一定长度的分子链，因为这个距离与相对分子质量无关，所以它也是第一步的特征时间，进一步的松弛过程因为分子链要从由周围其他的分子形成的管(tube)中解脱出来而延迟，显然，这一过程跟摩尔质量的关系很大。

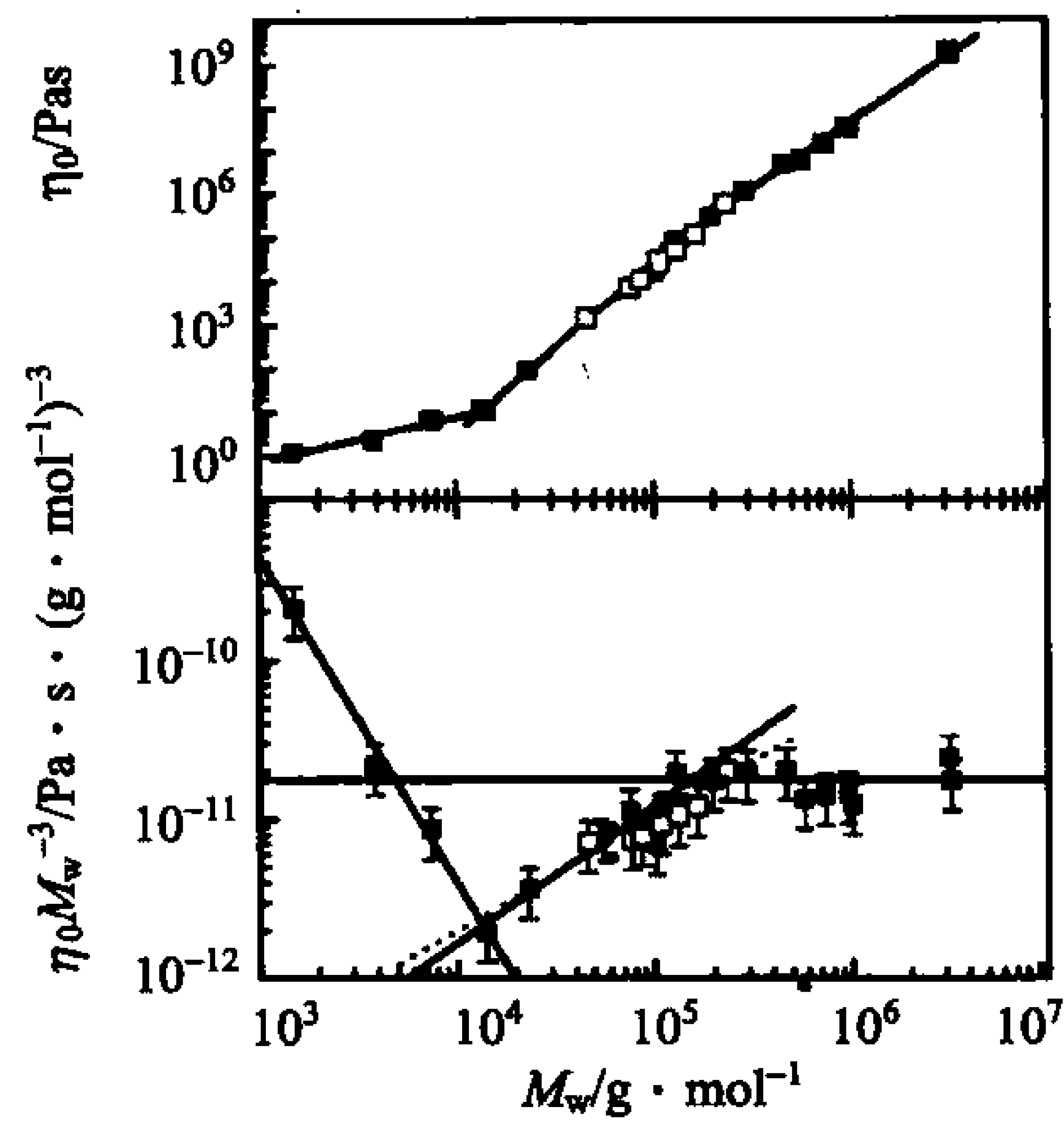


图 6.14　PI 的摩尔质量依赖零剪切速率黏度。下图表明相对分子质量$\overline{M}_w > 2\times10^5$ g · mol^{-1}时符合幂律 $\eta_0 \propto M_w^3$，临界摩尔质量为拐点处的摩尔质量 $M_c = 1.3\times10^4$ g · mol^{-1}[72]

正如这一章的第一部分所阐明的，高分子的黏弹性也可以通过应力松弛实验或者动态力学测试来研究。因为所有的响应函数都是相互联系的，所以无定形高分子力学行为的相关因素同样在其他的实验中也可以看到。如图 6.15 给出了不同温度下聚异丁烯(PIB)的拉伸模量随时间的变化，正如所料，结果表明开始是玻璃态-橡胶态转变(温度范围在 190～220K)，接着

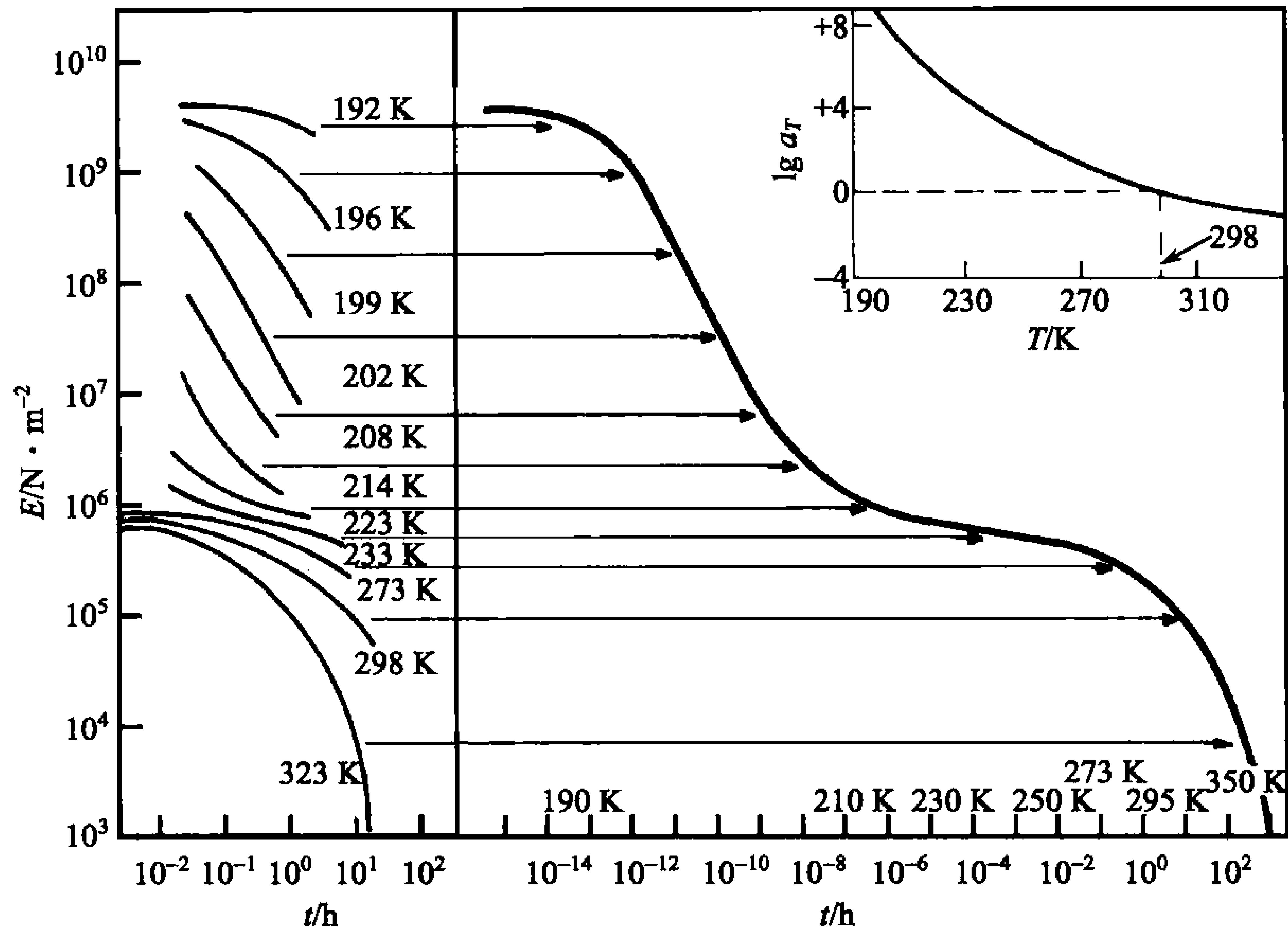


图 6.15　PIB 的时间依赖拉伸模量。不同温度下的测试结果(左图)和根据参考温度 T=298K(右图)下的结果建立的主曲线[73]

是一个平台(大约 230K),最后是流动的起点。图中右侧的主曲线是通过移动箭头所指的部分曲线复合得到的,主曲线和测试部分曲线之间沿着 $\lg t$ 轴的移动如图中的插图所示,建立主曲线过程中 298K 得到的时间相关模量保持不变,其他温度下也是同样,记做 $\lg a_T$ 的位移因子在此参照温度时为零,图中结果给出了此参照温度下所有的剪切模量随时间的变化,与图 6.12 的蠕变模量类似,拉伸模量在时间上也跨越了大约 20 个数量级的范围。

考虑到橡胶被拉伸时产生的数目巨大的构象转变数,通过曲线的形状可以看出来玻璃态-橡胶态转变过程不可能等同于一个单时间松弛过程。为了描述$E(t)$,需要一个与实验数据吻合得比较好的经验公式,第一个涉及该转变区开始端的方程就是 **Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)函数(Kohlrausch-Williams-Watts function)**,它是**伸展指数函数(stretched exponential function)**的形式

$$E(t) \propto \exp - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \tag{6.97}$$

KWW 函数用到两个参数 τ 和β:τ 规定了时间尺度,β 决定了迟滞过程中时间的延伸。当 $\beta<1$ 时,对应于玻璃态-橡胶态转变过程中观察到的增宽;典型的值是 $\beta\approx 0.5$。KWW 函数只在开始阶段适用,即在玻璃-橡胶转变的一个很短的时间范围内,随后,符合指数定律

$$E(t) \propto t^{-\nu} \tag{6.98}$$

对实验结果做对数-对数图时,中间区域表现为线性,指数的典型值是 $\nu\approx 0.5$。

第三个例子是图 6.16 中给出的动态力学测试的结果,该结果是通过一系列单分散聚苯乙烯(窄摩尔质量分布)得到的,曲线描述了存储剪切模量 $G'(\omega)$对频率的依赖性。我们发现与时间依赖的测试结果相比,表观黏性流动的级数和 α 过程是可逆的,流动控制的长时间行为首先在低频率下表现出来,但是研究橡胶态-玻璃态转变需要在高频端测试,平台出现在二者之间。如前所述,平台的宽度随着摩尔质量的变化而改变,最低摩尔质量($M=8.9\times10^3\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)的样品测试中没有平台,但是它首次出现之后,随着摩尔质量的进一步增加,平台逐步增宽。

低频率下高分子熔体的性质

在图 6.16 中,一个有趣的现象是不同摩尔质量的样品曲线的形状在末端区域都很相似,更特殊的是,在低频端斜率不变,表明存在指数关系 $G'(\omega)\propto\omega^2$,这似乎可以用来解释这种渐进行为,并且和高分子熔体的流动性能联系起来。

现在,运用有关黏度的知识足以对低摩尔质量牛顿流体构建模型和进行计算。人们能对高分子流体进行这种处理吗?在所有可能的情况下都不可以。如果人们要描述在低频范围的动态测试或者慢速稳定剪切这些简单过程都需要多个参数,这就是**可回复剪切柔量(recoverable shear compliance)**,通常记做 J_e^0,它表明了蠕

变回复实验的载荷移除之后反作用的大小，J_e^0 与变形中的弹性部分和滞弹性部分相关，并且在所有的计算中都需要包含在内。实验表明：当 $M<M_c$ 时，J_e^0 先随相对分子质量的增大而线性增加，接着达到一个与剪切柔量的平台值基本吻合的常量。

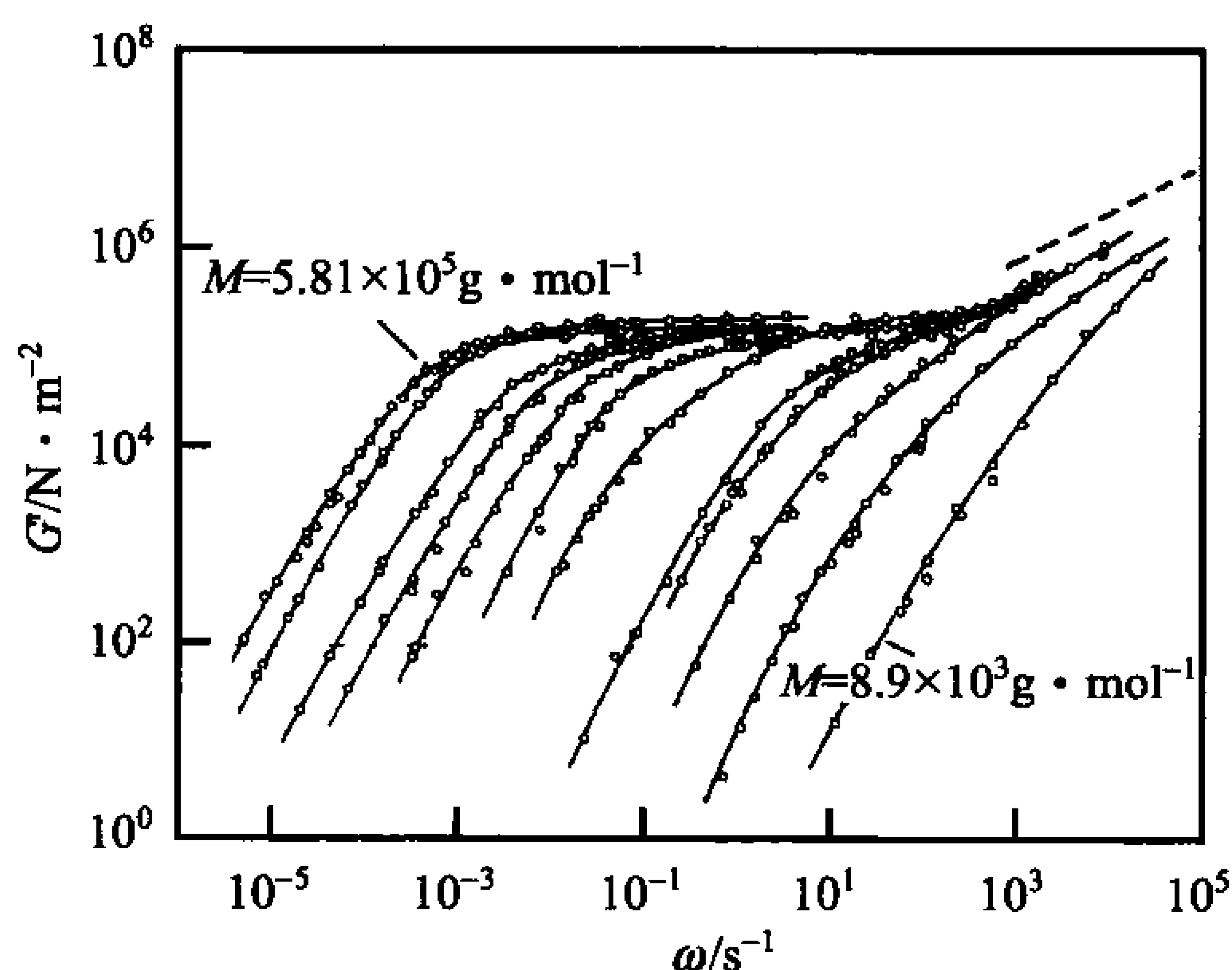


图 6.16　聚苯乙烯摩尔质量从 $M=8.9\times10^3$ 到 $5.81\times10^5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ 之间的存储剪切模量。右上角的虚线表明直线的斜率符合从玻璃化转变的 Rouse 模型幂律方程(8.82)[74]

高应变速率下的情况变得更复杂，这时黏度不再是恒定不变，而是随着剪切速率的增加而减小，这种现象通常称之为**剪切变稀(shear-thinning)**。我们将在第 9 章中的非线性行为部分对此效应和相关的现象进行讨论，这部分将重点讨论低剪切速率下的相关性质，这些相关性质是通过**零剪切黏度(zero shear rate viscosity)** η_0 和零剪切速率时的可回复柔量 J_e^0 表达的。

我们关注的是材料的特征参数 η_0 和 J_e^0 是如何体现在各种响应函数中的，从考虑理想黏性体系的动态力学实验开始，其动态剪切柔量为

$$J=\mathrm{i}\frac{1}{\eta_0\omega} \tag{6.99}$$

把时间相关的关系式

$$\sigma_{zx}=\sigma_{zx}^0\exp(-\mathrm{i}\omega t)$$
$$e_{zx}=J\sigma_{zx}^0\exp(-\mathrm{i}\omega t)$$

引入到牛顿流体的基本表达式中：

$$\sigma_{zx}=\eta_0\frac{\mathrm{d}e_{zx}}{\mathrm{d}t} \tag{6.100}$$

得到

$$\sigma_{zx}^{0}\exp(-\mathrm{i}\omega t)=-\eta_0\mathrm{i}\omega J\sigma_{zx}^{0}\exp(-\mathrm{i}\omega t) \tag{6.101}$$

高分子熔体的黏性性质是在牛顿流体中揉合了弹性作用力，后者贡献了动态剪切柔量的实数部分，等于 J_e^0：

$$J'(\omega\to 0)=J_e^0 \tag{6.102}$$

综合式(6.99)和式(6.102)可以得出低频端高分子流体的动态剪切柔量：

$$J(\omega\to 0)=J_e^0+\mathrm{i}\frac{1}{\eta_0\omega} \tag{6.103}$$

我们看到 η_0 和 J_e^0 分别对应于 J' 和 J'' 的极限行为。

动态剪切模量为

$$G(\omega\to 0)=\frac{1}{J(\omega\to 0)}=\frac{\eta_0\omega}{\eta_0\omega J_e^0+\mathrm{i}}$$
$$=\frac{\eta_0^2\omega^2 J_e^0-\mathrm{i}\eta_0\omega}{(\eta_0\omega J_e^0)^2+1} \tag{6.104}$$

得出：

$$G'(\omega\to 0)=J_e^0\eta_0\omega^2 \tag{6.105}$$

与图 6.16 一致，所以

$$G''(\omega\to 0)=\eta_0\omega \tag{6.106}$$

我们会发现包含定义明确的 η_0 和 J_e^0 的储存模量和损耗模量也符合特征指数定律。

人们不禁要问能不能从与时间相关的相应函数[如 $G(t)$]推导出 η_0 和 J_e^0 呢？事实上，这种直接关系是存在的，可以用两个方程式表示：

$$\eta_0=\int_0^\infty G(t)\mathrm{d}t \tag{6.107}$$

和

$$J_e^0\eta_0^2=\int_0^\infty G(t)\mathrm{d}t \tag{6.108}$$

恒定剪切速率 $\dot{e}_{zx}$ 下，高分子形变中的上述第一个关系式可以从表示玻尔兹曼叠加原理的式 (6.38)中直接推导出来，得到

$$(\mathrm{d}x\ \hat{=})\mathrm{d}e_{zx}=\dot{e}_{zx}\mathrm{d}t \tag{6.109}$$

于是：

$$(\psi\ \hat{=})\sigma_{zx}=\dot{e}_{zx}\int_{t'=-\infty}^{t}G(t-t')\mathrm{d}t'=\dot{e}_{zx}\int_{t''=0}^{\infty}G(t'')\mathrm{d}t'' \tag{6.110}$$

根据定义：

$$\sigma_{zx} = \eta_0 \dot{e}_{zx}$$

我们发现

$$\eta_0 = \int_{t=0}^{\infty} G(t)\mathrm{d}t$$

为了得到第二个方程，我们考虑动态力学实验，并且用玻尔兹曼叠加原理对实验结果进行处理后：

$$\sigma_{zx} = \int_{t'=-\infty}^{t} G(t-t')\dot{e}_{zx}(t')\mathrm{d}t' \tag{6.111}$$

引入

$$e_{zx}(t) = e_{zx}^{0}\exp(-\mathrm{i}\omega t) \tag{6.112}$$

和

$$\sigma_{zx}(t) = G(\omega)e_{zx}(t) \tag{6.113}$$

我们得到

$$G(\omega) = -\int_{t''=0}^{\infty} G(t'')\mathrm{i}\omega\exp(\mathrm{i}\omega t'')\mathrm{d}t'' \tag{6.114}$$

令 $t''=t-t'$，在极限 $\omega\rightarrow 0$ 时，我们利用级数展开：

$$G(\omega\rightarrow 0) = \int_{t''=0}^{\infty} G(t'')(-\mathrm{i}\omega + \omega^2 t'' + \cdots)\mathrm{d}t'' \tag{6.115}$$

得到

$$G'(\omega\rightarrow 0) = \omega^2 \int_{t=0}^{\infty} G(t)\mathrm{d}t \tag{6.116}$$

与式(6.105)比较得到式(6.108)。

结合式(6.107)和式(6.108)可以估算熔体的瞬时剪切形变后的应力滞后平均时间，我们引入该时间并记作 $\bar{\tau}$：

$$\bar{\tau} = \frac{\int_{t=0}^{\infty} G(t)t\mathrm{d}t}{\int_{t=0}^{\infty} G(t)\mathrm{d}t} \tag{6.117}$$

可以直接得到

$$\bar{\tau} = J_e^0 \eta_0 \tag{6.118}$$

表示平均黏弹性松弛时间的式(6.118)可以用作缠结和非缠结熔体，并产生不同的

结果。对非缠结熔体，也就是 $M<M_c$ 时，因为 $J_e^0\propto M$ 和 $\eta_0\propto M$，所以：

$$\bar{\tau}\propto M^2 \tag{6.119}$$

在摩尔质量高于缠结极限的情况下，也就是 $M>M_c$ 时，因为 $J_e^0=$常数和 $\eta_0\propto M^\nu$（其中 $\nu=3\sim3.6$），所以：

$$\bar{\tau}\propto\eta_0\propto M^\nu\quad 其中\ \nu=3\sim3.6 \tag{6.120}$$

Vogel-Fulcher 定律和 WLF 方程

现在我们考虑温度的影响，回忆一下那些表明时间-温度或者频率-温度叠加有效性的数据，就会发现有一个很重要的含义：这些发现表明包含末端区流动和玻璃态-橡胶态转变的过程以相同方式随着温度变化，位移参数 lg a_T 特别适合描述这一普遍温度依赖性。在构建主曲线的时候，我们引入了此参数，并且它具有明确的物理意义，当式(6.105)和式(6.106)在主曲线末端区是正确有效的时候，其物理意义就很明显了。另外需要注意的是：ω 和 η_0 在表达式中不是孤立的，而是乘积的形式。因为温度只影响 η_0，可以推知 a_T 和 η_0 一定是成正比的。考虑到位移参数，精确的关联都和一定的参照温度有关，如果设此参照温度为 T_0，那么 a_T 为

$$a_T=\frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \tag{6.121}$$

利用 a_T 和相应的 T_0 时的响应函数，我们可以得到任何温度下的响应函数。显然，对动态剪切模量可以由下面的关系式给出：

$$G(T,\omega)=G(T_0,a_T\omega) \tag{6.122}$$

或者对频率取对数：

$$G(T,\lg\omega)=G(T_0,\lg\omega+\lg a_T) \tag{6.123}$$

与之对应，我们写出时间相关的剪切模量：

$$G(T,t)=G\left(T_0,\frac{t}{a_T}\right) \tag{6.124}$$

或者：

$$G(T,\lg t)=G(T_0,\lg t-\lg a_T) \tag{6.125}$$

相同的温度依赖性表明，在玻璃态-橡胶态转变区和末端流动区的所有模式的松弛时间有共同的数量级改变，人们不禁要问：这究竟是怎么回事？我们知道这些模式在各自的空间扩张上变化很大，从 Kuhn 链段到整个链长的变化与其结构特征对应，既包括分子内的运动，也包括整条链的扩散运动，然而所有这些模式的行为是一致的。这似乎只有一个可能的结论：温度依赖性一定是各个链段的性质。因为所有的模式都基于链段的运动，它们的活动对每一种模式的影响是相似的，**链段摩擦系数(segmental frictional coefficient)**的概念很适合描述这一性质，我们将在以后的微观动力学部分引入这一概念。现在可以充分地说明摩擦力的存在，并

且它对所有链段的作用方式是相同的，它们统一了分子链所有松弛模式的动力学。在 α 转变区和末端区的所有松弛模式共同的温度依赖性以及黏度的温度依赖性只是反应了链段的摩擦力。

式(6.121)将 a_T 和黏度的温度依赖性联系了起来，有很多实验结果都已验证了这一函数，并且得到一个特定的结果，结果证明对大多数高分子体系，$\eta_0(T)$ 可以用经验方程 **Vogel-Fulcher 定律(Vogel-Fulcher law)** 来很好地表达，形式是

$$\eta_0(T) = B\exp\frac{T_A}{T - T_V} \tag{6.126}$$

除了前置因子 B 以外，还包含两个参数，也就是**活化温度(activation temperature)** T_A 和 **Vogel 温度(Vogel temperature)** T_V，后者的引入就是与 Arrhenius 定律的区别所在。

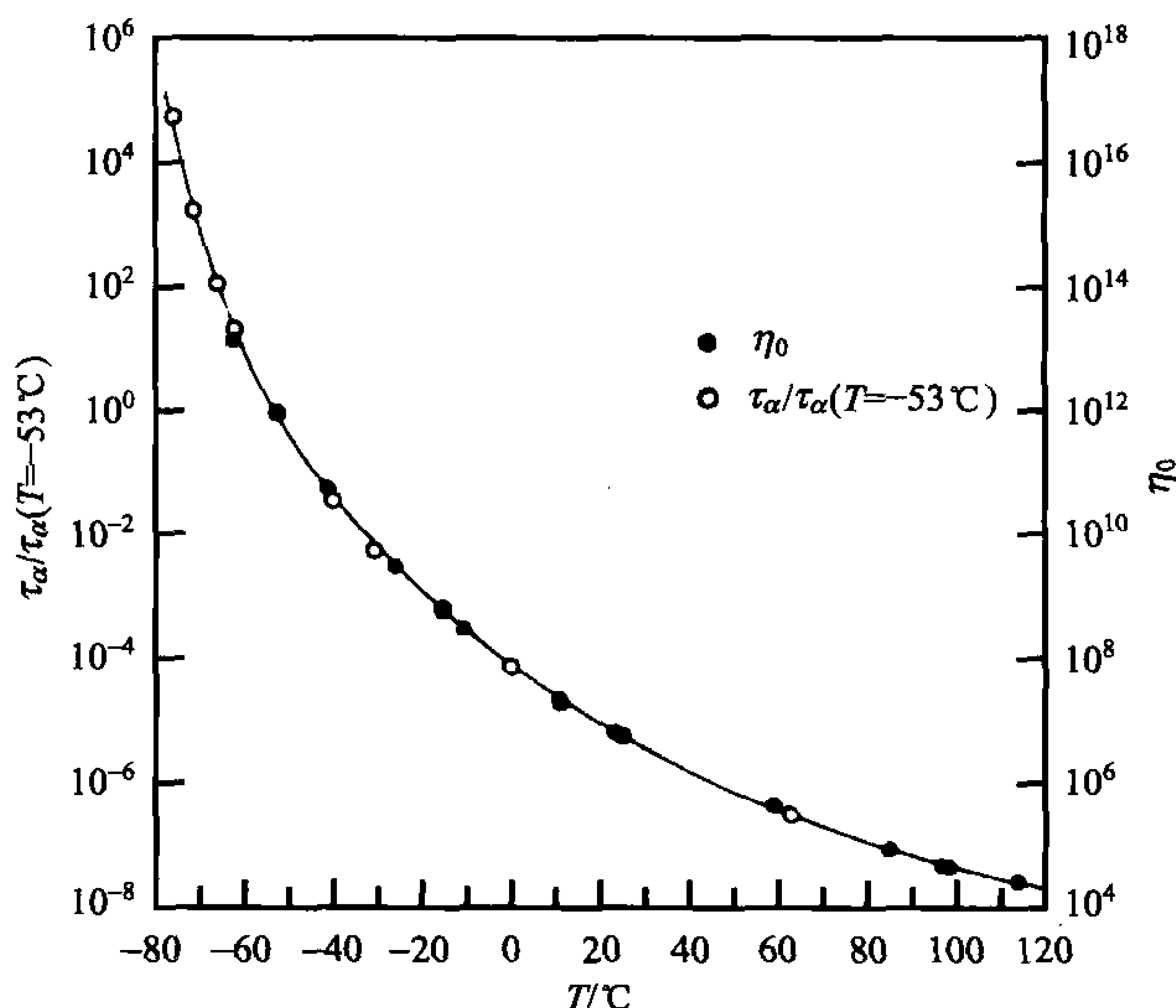


图 6.17　PIB 的温度依赖黏度 η_0(空心点，右轴)和 α 过程的松弛时间 τ_α(实心点，左轴)，黏度和松弛时间符合 Vogel-Fulcher 函数(连线)[75]

根据 Vogel-Fulcher 定律表示的函数 $\eta_0(T)$，在 $T=T_V$ 时，包含一个奇点。尽管如此，当 T 接近 T_V 时，黏度是不是发散仍然不能通过任何实验进行验证。黏度的测量一般在 T_V 温度以上 50K，因为这时 η_0 已经非常大，数量级达到 10^{13} P。尽管达不到发散点，因为有限的 Vogel 温度效应在可达到的温度范围内可清楚地观察到，所以有效的 Vogel-Fulcher 方程仍然可以很好地建立。函数 $\eta_0(T)$ 显示出的特征曲率与 Arrhenius 行为不同，图 6.17 描述了 PIB(聚异丁烯)的结果，在低温下观察到的 η_0 值高，如图中的连线所示，它可用 Vogel-Fulcher 函数表示，图中还

包括玻璃态-橡胶态转变的特征时间 τ_α 的温度依赖性。用式(6.126)中相同的 T_A 和 T_V 值得到

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{T_A}{T - T_V} \tag{6.127}$$

如果有了黏度的温度依赖性的方程式,我们也可以引入位移因子 $\lg\alpha_T$,结合式(6.126)和式(6.121)得到

$$\begin{aligned} \lg\alpha_T &= \lg e T_A \left(\frac{1}{T - T_V} - \frac{1}{T_0 - T_V} \right) \\ &= \lg e(-T_A) \frac{T - T_0}{(T_0 - T_V)(T - T_V)} \\ &= \lg e \frac{(-T_A)}{T_0 - T_V} \frac{T - T_0}{T - T_0 + (T_0 - T_V)} \end{aligned} \tag{6.128}$$

式(6.128)通常表示为

$$\lg\alpha_T = -C_1 \frac{T - T_0}{T - T_0 + C_2} \tag{6.129}$$

这里引入了两个参数 C_1 和 C_2,并定义为

$$C_1 = \lg e \frac{T_A}{T_0 - T_V} \text{ 和 } C_2 = T_0 - T_V \tag{6.130}$$

式(6.129)由 Williams、Landel 和 Ferry 提出,这就是文献中著名的用他们名字的缩写命名的 **WLF 方程(WLF equation)**。

主曲线建立以后,大多数情况下用玻璃化转变温度 T_g 作为参照温度,正如在后面 6.33 节所说明的 T_g 由标准的量热仪或者体积测量得到,结果发现这样选择了 T_0 以后,WLF 方程中参数 C_1、C_2 的值的大小在某个范围,就是

$$C_1 = 14 \sim 18,$$
$$C_2 = (30 \sim 70)\text{K}$$

C_2 的值表明 T_V 的大小在 T_g 以下(30~70)K 的范围。

介电 α 过程和简正模式

在力学松弛实验中引起 α 转变和最终黏性流动的两组松弛模式在介电响应中也会出现,图 6.18 给出了作为第一个

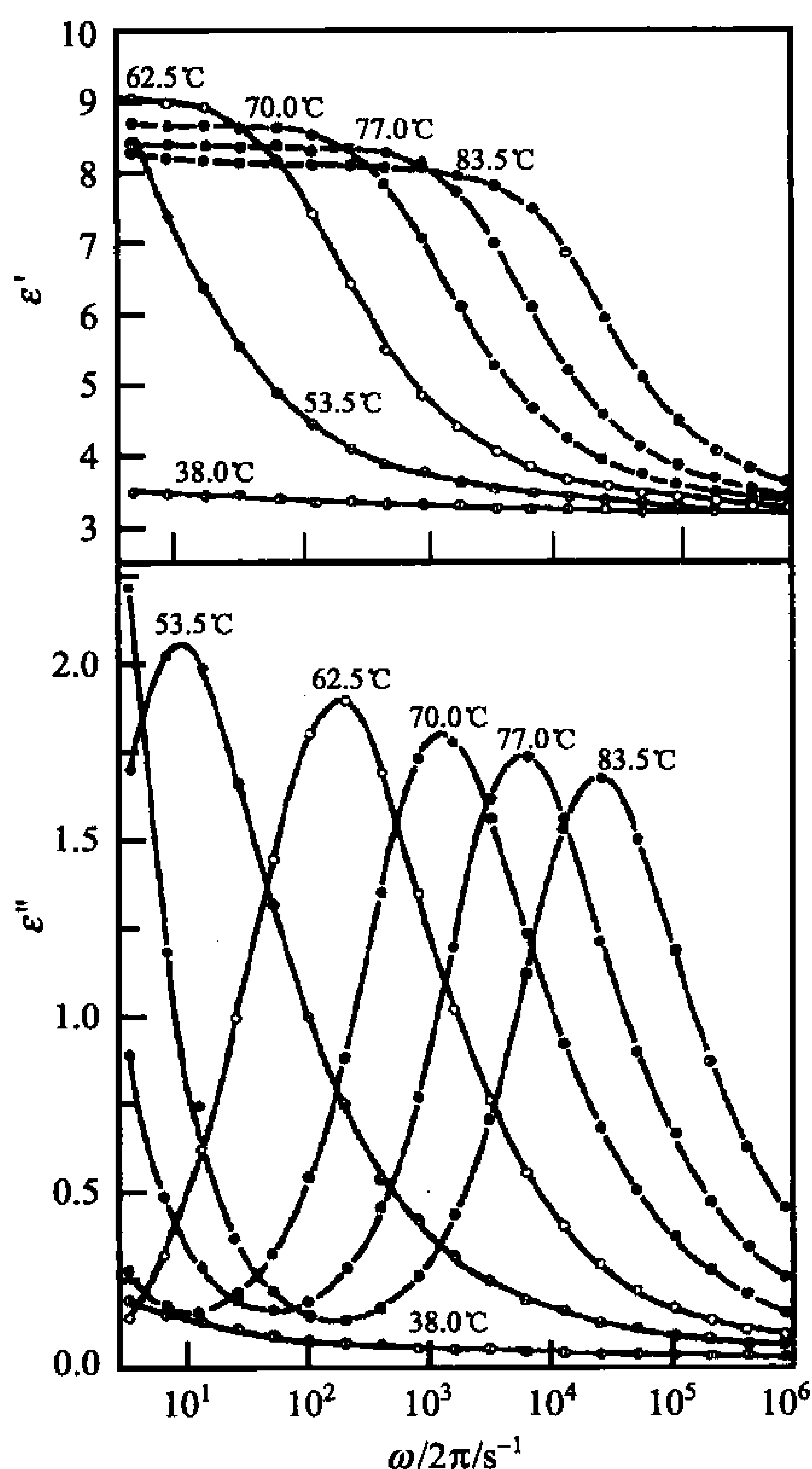


图 6.18　聚乙酸乙烯酯的介电 α 过程[76]

例子的聚乙酸乙烯酯(PVA)在所示温度下介电常数的实部和虚部的频率依赖性,图中可以观察到很强的松弛过程。

从损耗曲线最大值得到的温度依赖松弛速率如图 6.19 所示,作为对比,图中还包括在 $J''(\omega)$或者 $G''(\omega)$的测试中观察到的力学 α 过程最大损耗随温度的变化。我们看到,介电松弛速率在力学实验得到的速率范围内,三种性质的温度依赖性是相似的,速率的差别只是常数因子的不同。这种介电松弛过程的分配也很明显:它源于与力学 α 过程相同的模式组,因此叫介电 α 过程。

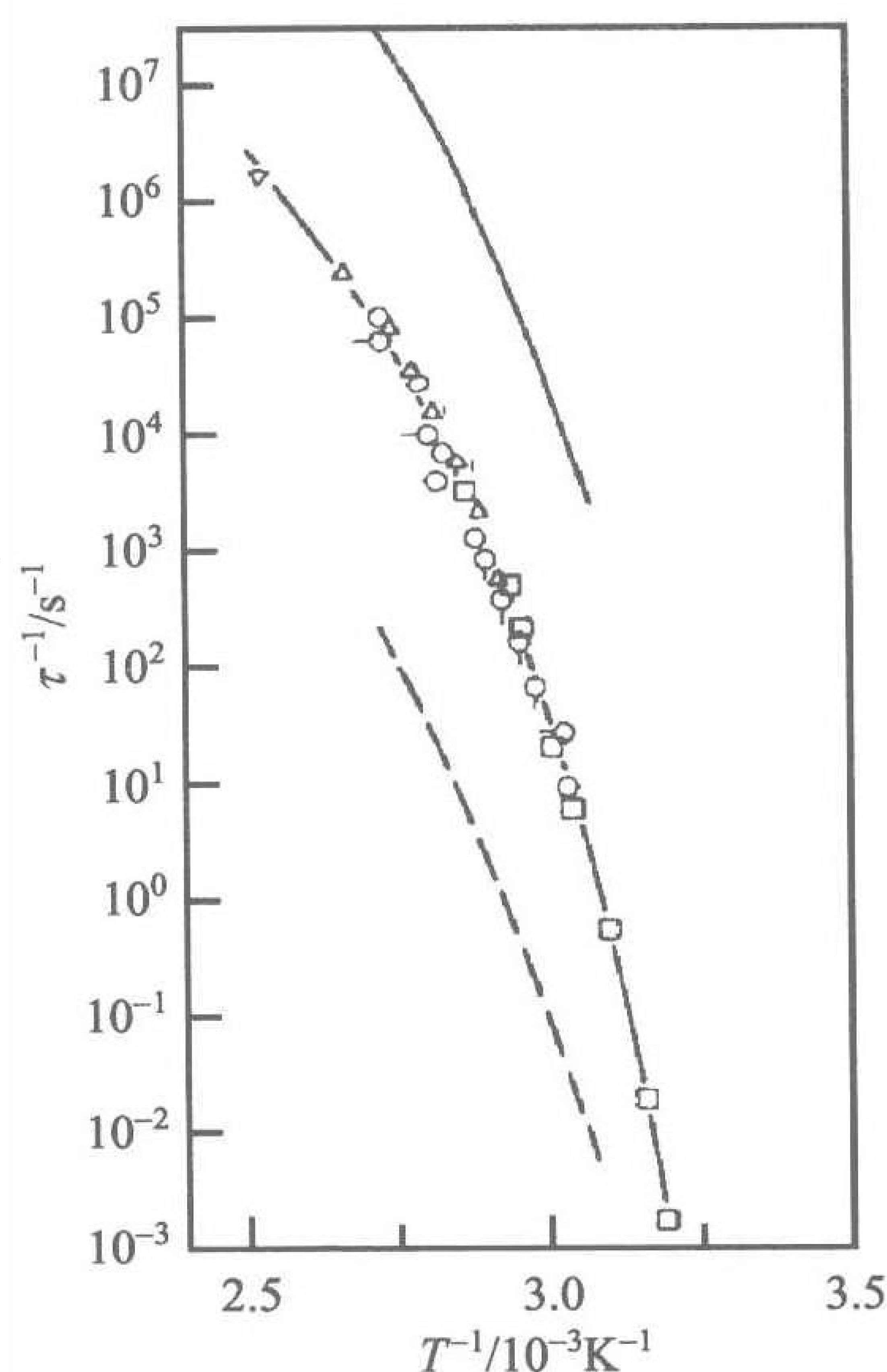


图 6.19　由频率-时间决定的聚乙酸乙烯酯的最大介电损耗(空心点)与力学实验中最大 G''(连线)和 J''(断线)的对比[77]

其他高分子也表现出与流动转变相关的链解缠结,顺式-聚异戊二烯就是一个例子,图 6.20 描述了三维图中介电损耗 ε''随频率和温度的变化,还给出了两个松弛过程,一个是高频下的 α 过程,另外一个叫做**简正模式(normal mode)**,它可以立即看到。

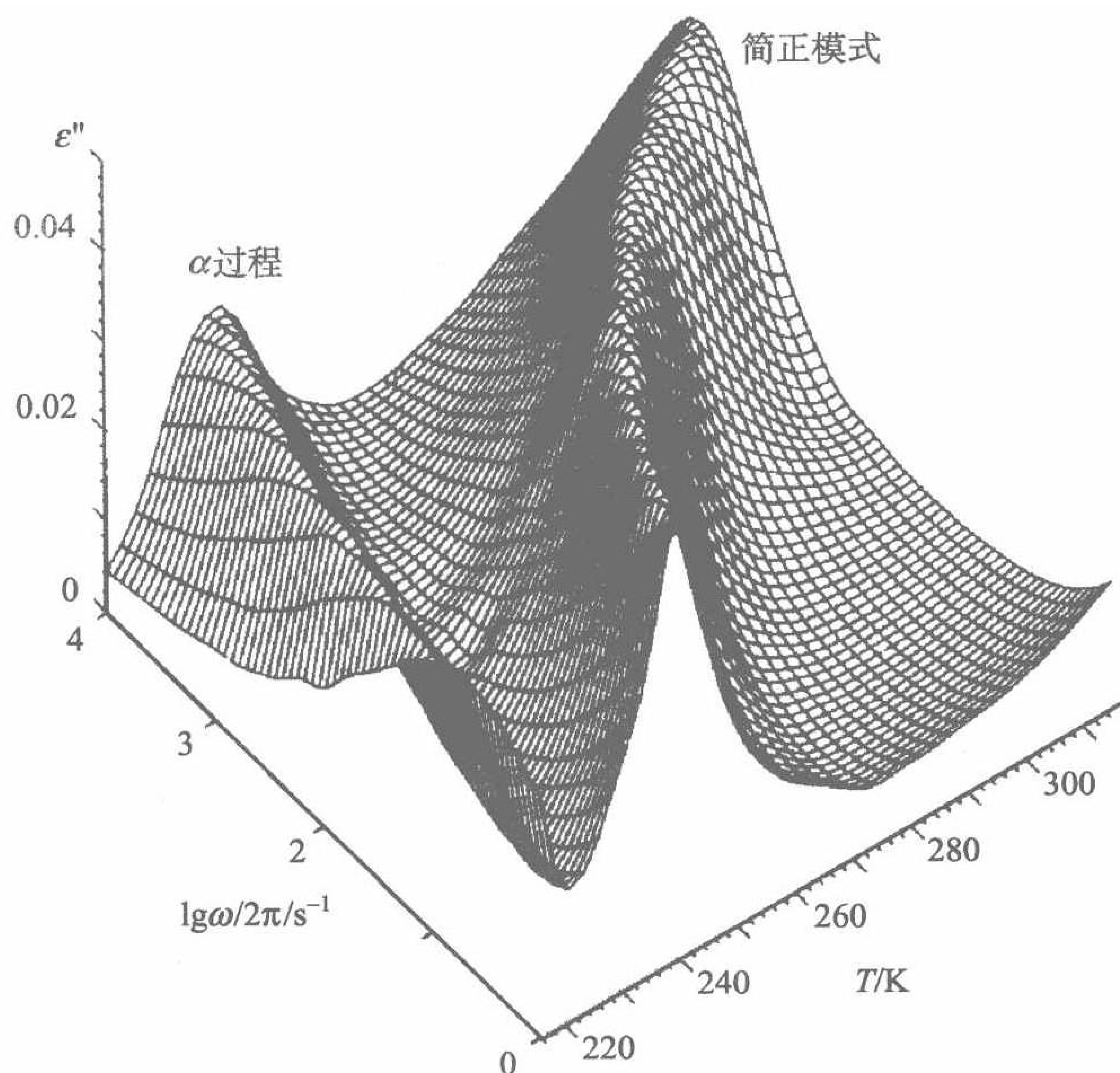


图 6.20　顺式聚异戊二烯($M=1.2\times10^4$ g · mol^{-1})的频率依赖介电损耗和温度依赖介电损耗表明两组松弛模式的活性[78]

为了更好地了解这两个过程，需要考虑摩尔质量的影响，事实上，二者存在本质上的差异。图 6.21 给出了不同摩尔质量的一系列样品的研究结果，我们看到 α 过程跟摩尔质量无关，而简正模式随摩尔质量有很大的变化。图 6.22 表示了一般模式的松弛时间 τ 随摩尔质量的变化，结果表明符合指数定律：

$$\tau \propto M^{\nu}$$

有两个不同的指数值：

$$当\ M > 10^4\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}\ 时，\nu = 3.7$$

$$当\ M < 10^4\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}\ 时，\nu = 2$$

在两个区域的交界处，曲线上会表现出明显的弯曲。

用式(6.119)和式(6.120)描述高分子熔体的平均黏弹性松弛时间 $\bar{\tau}'$ 时，我们已经遇到过摩尔质量依赖性的问题。简单地说，$\bar{\tau}'$ 给出了一条链完成构象重排需要的时间，也意味着分子链末端距矢量的重新取向，这恰好是介电简正模式的运动。

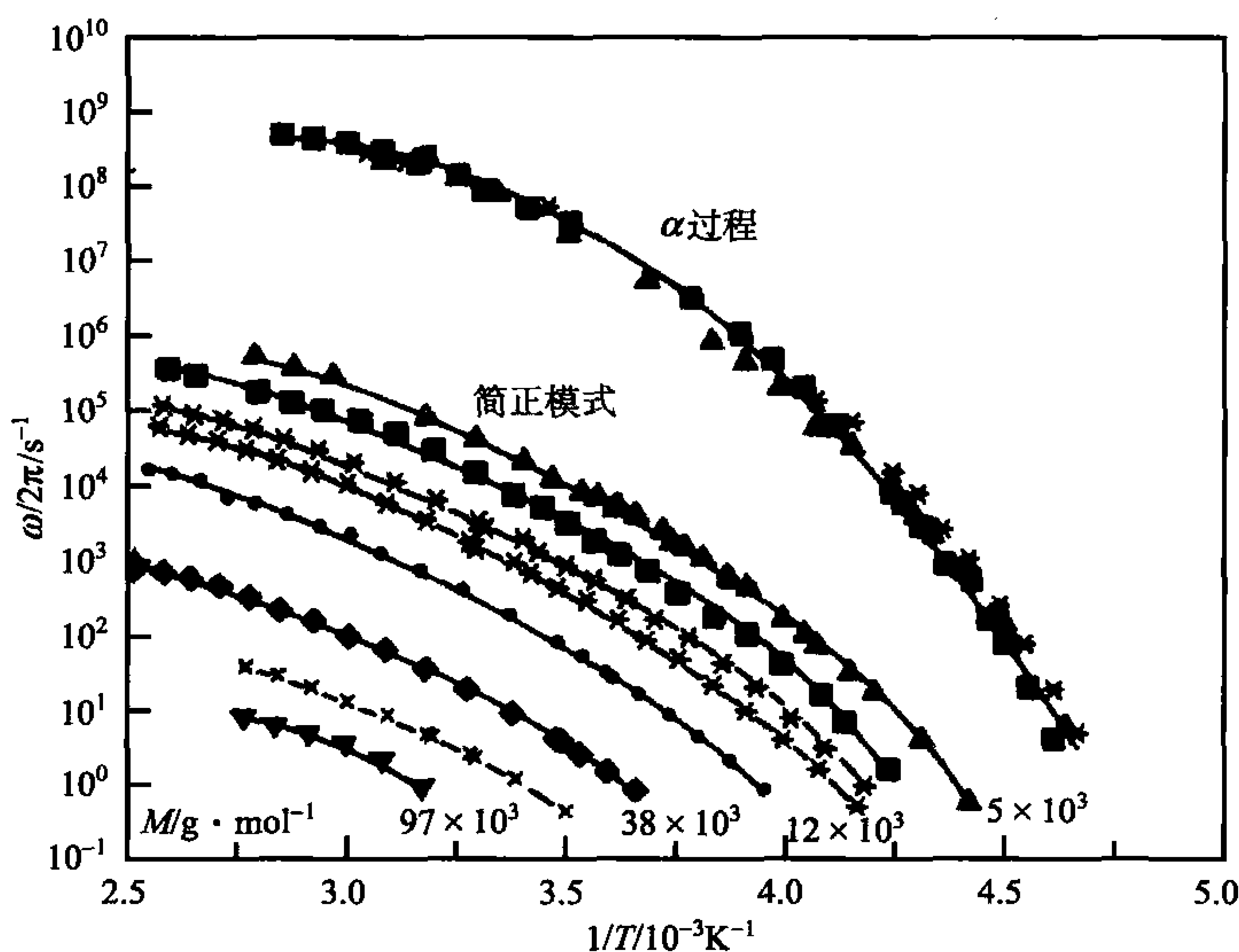


图 6.21　不同摩尔质量(四种摩尔质量)的顺式聚异戊二烯中介电 α 过程和简正模式的松弛速率的温度依赖性。实线是根据 WLF 方程拟合的结果[78]

为什么顺式聚异戊二烯与聚乙酸乙烯酯在介电谱中表现出链的重新取向不同呢？考虑到聚异戊二烯的化学结构，尤其再考虑偶极矩以后，原因就变得很清楚了，图 6.23 给出了聚异戊二烯的化学结构，由于异戊二烯单体是极性单元，沿着分子链方向的纵向偶极矩分量是 $p_{\parallel}$，因此，所有单体偶极矩的纵向分量沿着等高线累加，总和与末端距矢量 R 成正比。在介电谱中，链的总偶极动力学是可以观察

到的，时间相关函数 $R(t)$ 还可以描述链的再取向。

“简正模式”这一特殊的名字需要先简单说明一下，后面的章节中将会给出详细的解释。熔体中链的动力学可以借助两个理论模型 Rouse 模型和蛇行模型来描述，用这样的框架处理以后，分子链动力学可以描述为独立**简正松弛模式**（**relaxatory normal modes**）的统计叠加。实践证明，介电简正模式与最长松弛时间的模式相关，对于非缠结熔体来说，它是最低级的 Rouse 模式，对于缠结熔体来说，是最低级的蛇行模式。

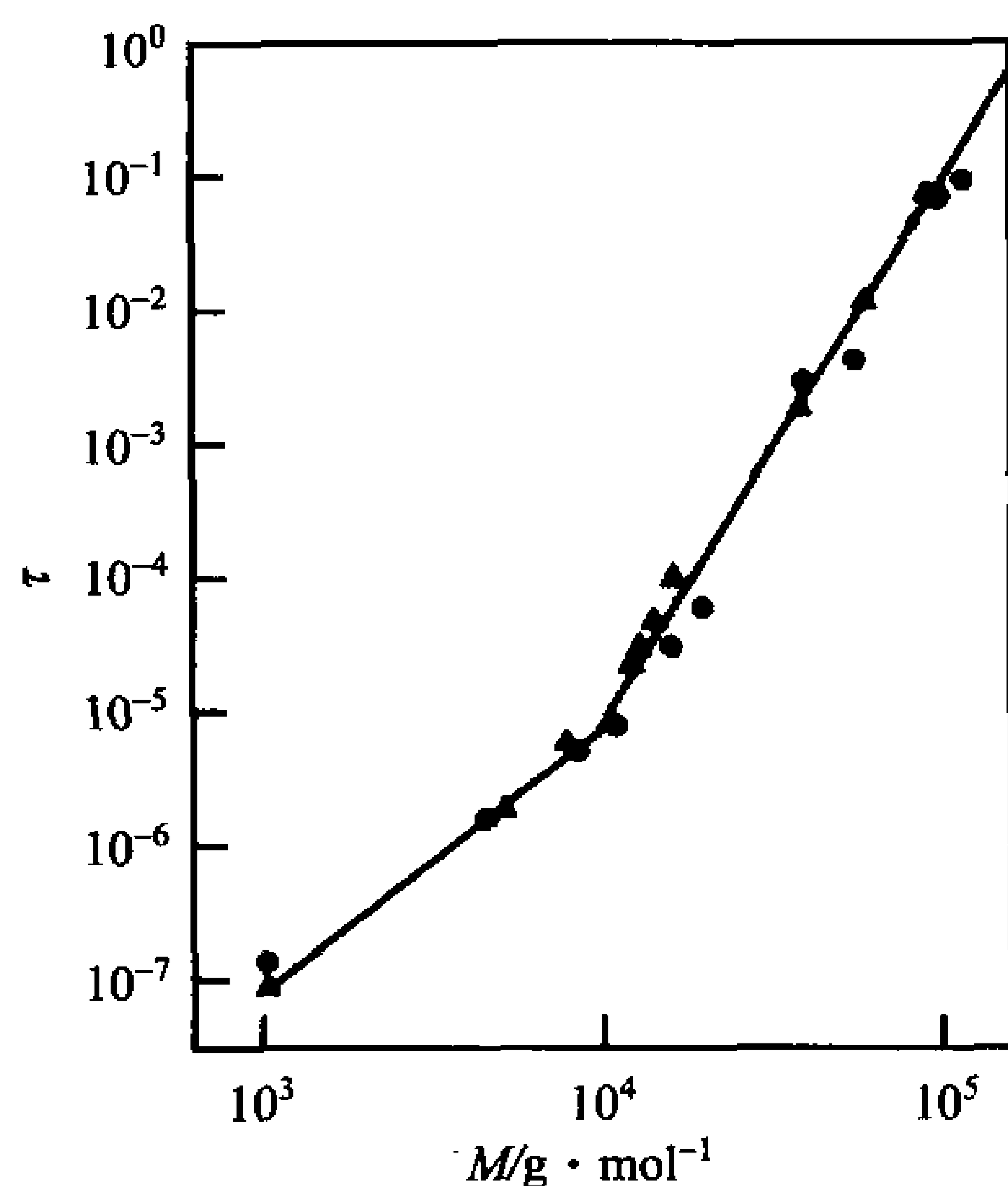


图 6.22　顺式聚异戊二烯中介电简正模式松弛时间的摩尔质量依赖性[78]

每个单体偶极子除了纵向分量以外，还存在一个横向分量。因为横向分量的重取向只需要构象上的局部变化，所以它比在空间需要扩展的简正模式要发生的快，因此，在 α 过程中发生了动力学上的质变。α 过程和简正模式都遵循 Vogel-Fulcher 定律，α 过程的一般行为和力学中的后期松弛十分的相似。

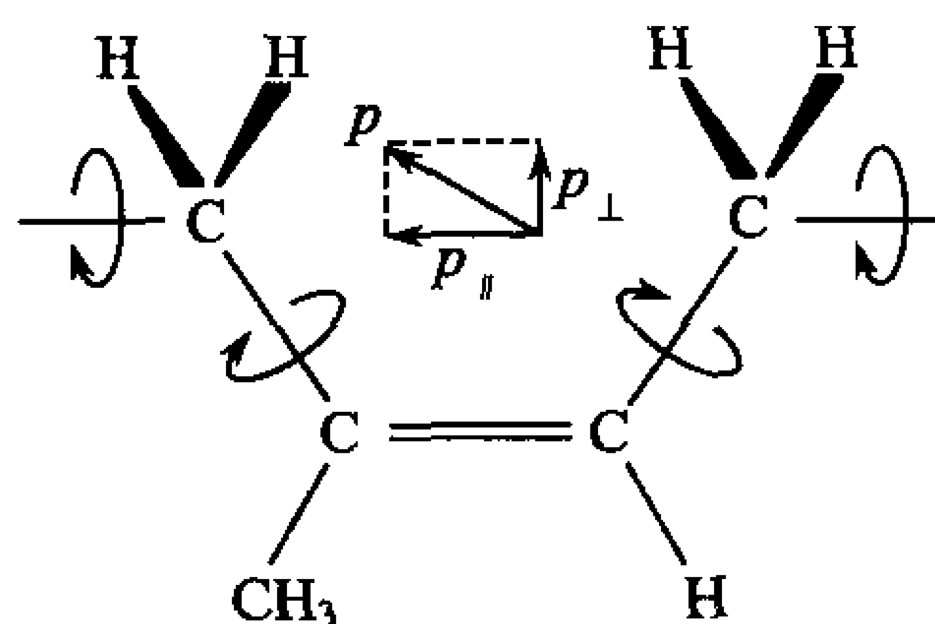


图 6.23　顺式聚异戊二烯单体结构示意图，如图所示该单体的偶极距分成纵向和横向两个分量

我们可以写出这两个过程的松弛强度的近似表达式，因为一条链可以看作自由连接链段的一个序列，所以只需应用式(6.16)和式(6.59)，再分别引入 α 过程和简正模式的横向和纵向偶极矩分量就可以得到 α 过程的松弛强度：

$$\varepsilon_0 \Delta\varepsilon_\alpha \approx c_s \frac{\langle (p_\perp^s)^2 \rangle}{3kT} \tag{6.131}$$

式中，$p_\perp^s$ 是每个链段的横向偶极矩；c_s 是链段的数密度；尖括号中的部分表示一个链段所有转动异构态的平均。简正模式的松弛强度同样可以通过引入单位链段平均纵向偶极矩得到

$$\varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{nm} \approx c_s \frac{\langle (p_{\|}^s)^2 \rangle}{3kT} \tag{6.132}$$

α 过程和简正模式都不是单时间松弛过程，而经验式 **Havriliak-Negami 方程(Havriliak-Negami equation)**可以很好地描述实验数据：

$$\varepsilon - \varepsilon_u = \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(-i\omega\tau)^{\beta_1}]^{\beta_2}} \tag{6.133}$$

这个函数是单时间松弛函数的普适形式，包括两个附加的参数 β_1，β_2（当 $\beta_1=1$ 时，等同于前面提到的 Cole-Cole 函数），这些决定了其渐进行为，β_1 在低频端，因为

$$\text{当 } \omega\tau \ll 1 \text{ 时}, \beta_1 \approx \frac{\mathrm{dlg}\varepsilon''}{\mathrm{dlg}\omega} \tag{6.134}$$

$\beta_1\beta_2$ 的乘积在高频端，由于

$$\text{当 } \omega\tau \gg 1 \text{ 时}, \beta_1\beta_2 = \frac{\mathrm{dlg}\varepsilon''}{\mathrm{dlg}\omega} \tag{6.135}$$

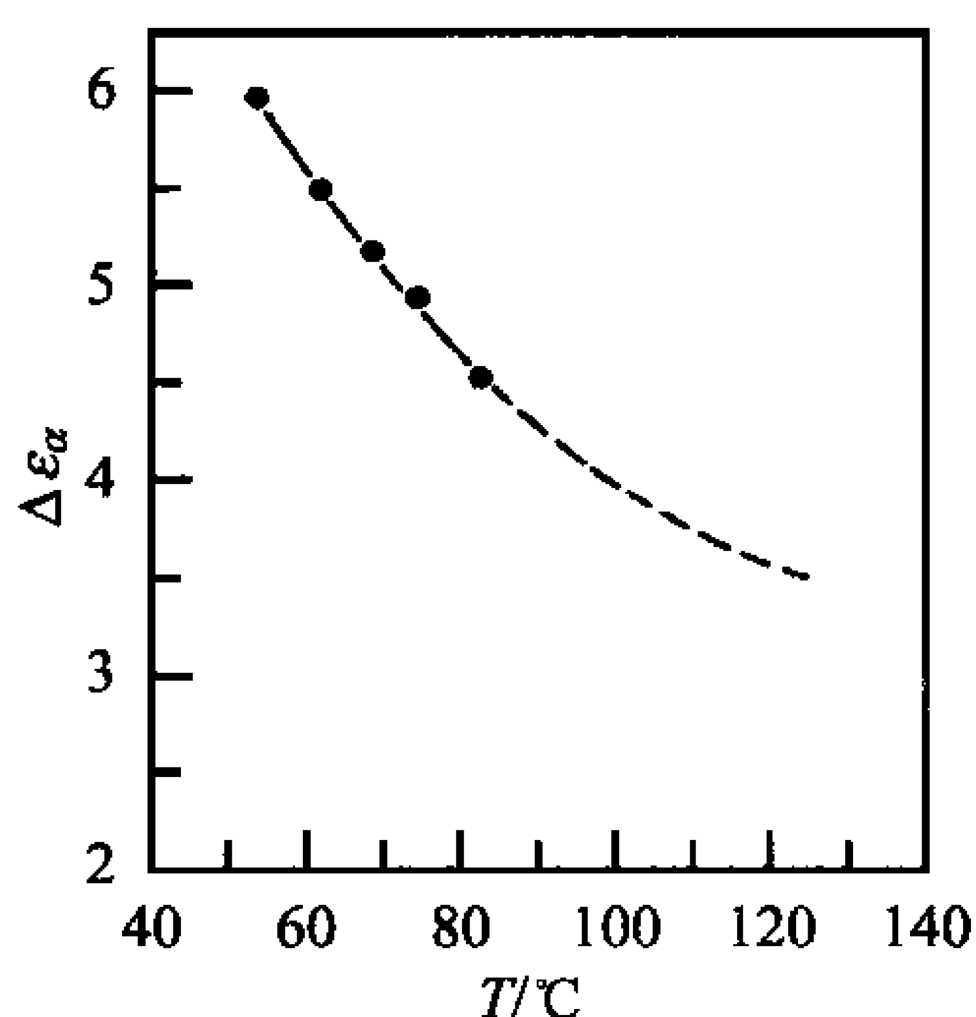


图 6.24　聚乙酸乙烯酯介电 α 过程松弛强度 $\Delta\varepsilon_\alpha$ 的温度依赖性[76]

显然，是 β_2 决定了曲线的不对称性。由于观察到的 $\varepsilon''(\omega)$ 曲线通常显示出高频端的增宽，所以必须对数据进行说明，α 过程的典型值是 $\beta_1\approx0.5$，$\beta_2\approx0.7$，简正模式中 $\beta_1\approx1$，$\beta_2\approx0.4$。

如果假定不同链段的偶极子的再取向是独立的，式(6.131)和式(6.133)就可以共同描述介电 α 转变。事实上，只有在距离玻璃化转变温度很远时才是如此，接近 T_g 就会有所偏离。图 6.24 给出了聚乙酸乙烯酯的松弛强度随温度的变化情况，从中可以看到明显的增大，这种行为表明不仅是沿着一条分子链的横向偶极子运动相互关系的增加，而且不同分子链的相邻链段间的相关性也可能增加。

6.3.3　玻璃化转变温度

力学实验明确地表明从玻璃态到液态的转变是一种纯动力学现象，不管样品是在玻璃态时的小柔量，还是在橡胶态时的大柔量，它们只与测试时间或者施加的频率有关，其中的原因在前面已经讨论过。橡胶的弹性源于高分子流体松弛过程的主体 α 模式的活动，施加载荷后导致形变需要的时间由 α 模式的时间尺度给出，如果载荷变化太快，形变跟不上，样品的响应类似玻璃。我们还讨论了温度效应，并发现 α 模式的松弛时间这一主要性质是根据 Vogel-Fulcher 定律变化，降温时松弛时间按照这个规律逐步增加，最后在相对小的温度范围内使得 α 模式冻结，如果 α 模式被冻结了，就得到了玻璃态。

我们发现高分子在足够高的频率和足够低的温度下都能具有像玻璃一样的反应,但是这两种情况是否具有可比性呢?答案是:具体问题具体分析。相同之处是这两种情况的 α 模式不能达到平衡,不同之处是热力学状态的有序性。第一种情况下,我们处理的体系处于热平衡状态,研究对扰动的反应,而第二种情况下,体系变成非各态历经的,也就是部分建立了热平衡;由 α 模式表达的主要部分的内部自由度不能达到平衡,从液体平衡态到非各态历经的转变,也就是只有部分平衡态发生的温度称之为**玻璃化转变温度(glass transition temperature)**,通常记做 T_g。

T_g 是如何确定的?原则上讲有很多方法,但是,有两种方法特别重要,并且适用于大多数情况,它们是样品在升降温过程中随温度变化的扩张系数或者热容的测量方法,这两种方法都只需要少量的样品,并且标准仪器也是商业化的。

图 6.25 和图 6.26 给出聚乙酸乙烯酯体积测定和量热方法得到的结果,玻璃化转变温度在曲线上表现出一定的特征,我们看到转变与膨胀系数 $d\rho^{-1}/dT$ 和热容 dH/dT 的台阶有关,也就是函数 $\rho^{-1}(T)$ 和 $H(T)$ 的斜率变化,该变化在有限的温度范围内持续转变,其典型宽度是 10℃ 的数量级,量热实验还表现出另一特征,可以看到台阶的位置与加热速率有关,加热速率增加,台阶向高温移动。

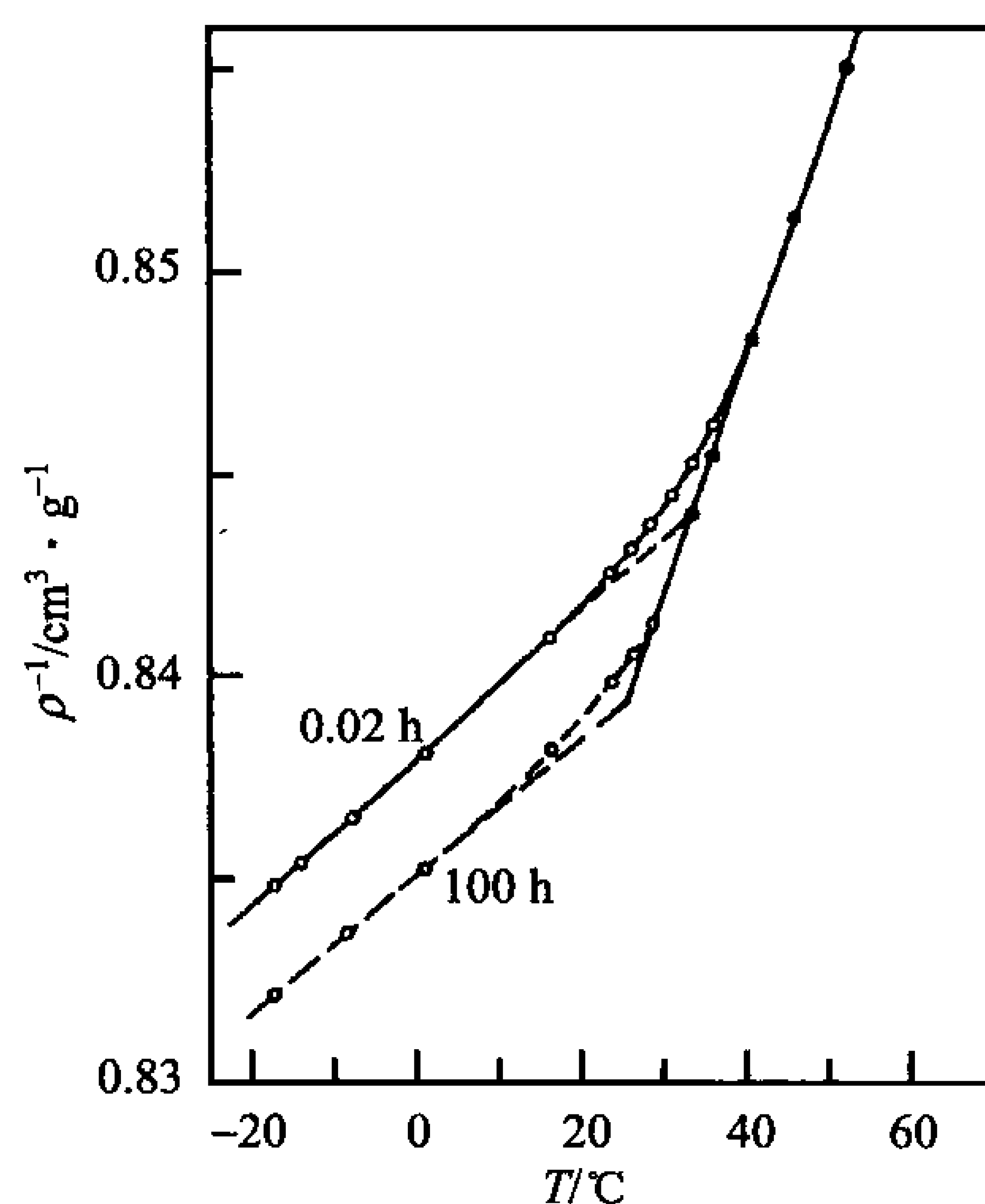


图 6.25　加热过程中聚乙酸乙烯酯比容随温度的变化。图中利用膨胀计测得的结果是样品首先淬火到 −20℃,然后分别保持 0.02 小时和保持 100 小时再升温[79]

由于台阶的增宽和升降温速率效应,似乎定义一个严格的 T_g 不是很合适,但是在标准的升降温速率$[|\overline{T}|=(10^{-1}\sim 1)\mathrm{Ks}^{-1}]$下进行测试,取台阶中央附近的温度(比如最大斜率处)得到的玻璃化温度作为实际应用的材料参数和用于对比已经足够用,这样得到的 T_g 值会有几摄氏度的误差,但是考虑到这个现象的物理本质,这种误差是可以接受的。

热容和膨胀系数中产生台阶的原因是很容易理解的,将样品降温至 T_g 以下,α 模式就被冻结,实验结果表明 α 模式不仅影响到样品的形状,而且还影响其体积和焓,这一点也不足为奇。如果链段运动,它们会在其附近产生一个额外的体积,文献中一般被称之为应力的**自由体积(free volume)**,该体积不会被单体的硬核占据,自由体积随着温度的升高而增大。因为温度升高,链段运动加剧,也就是说,跳跃的速率增加,更重要的是构象数的增加,这样,有的单体就不能进行密链堆积,因此,从低温升高到 T_g 以后,α 模式被激活,开始在强度上缓慢地稳定增加,相应地

就产生一个额外的自由体积，玻璃态的热膨胀是由像结晶态中的振动运动的不和谐引起的，我们可以看到，α 模式贡献了扩张系数的大部分，并且在 T_g 就开始起作用。

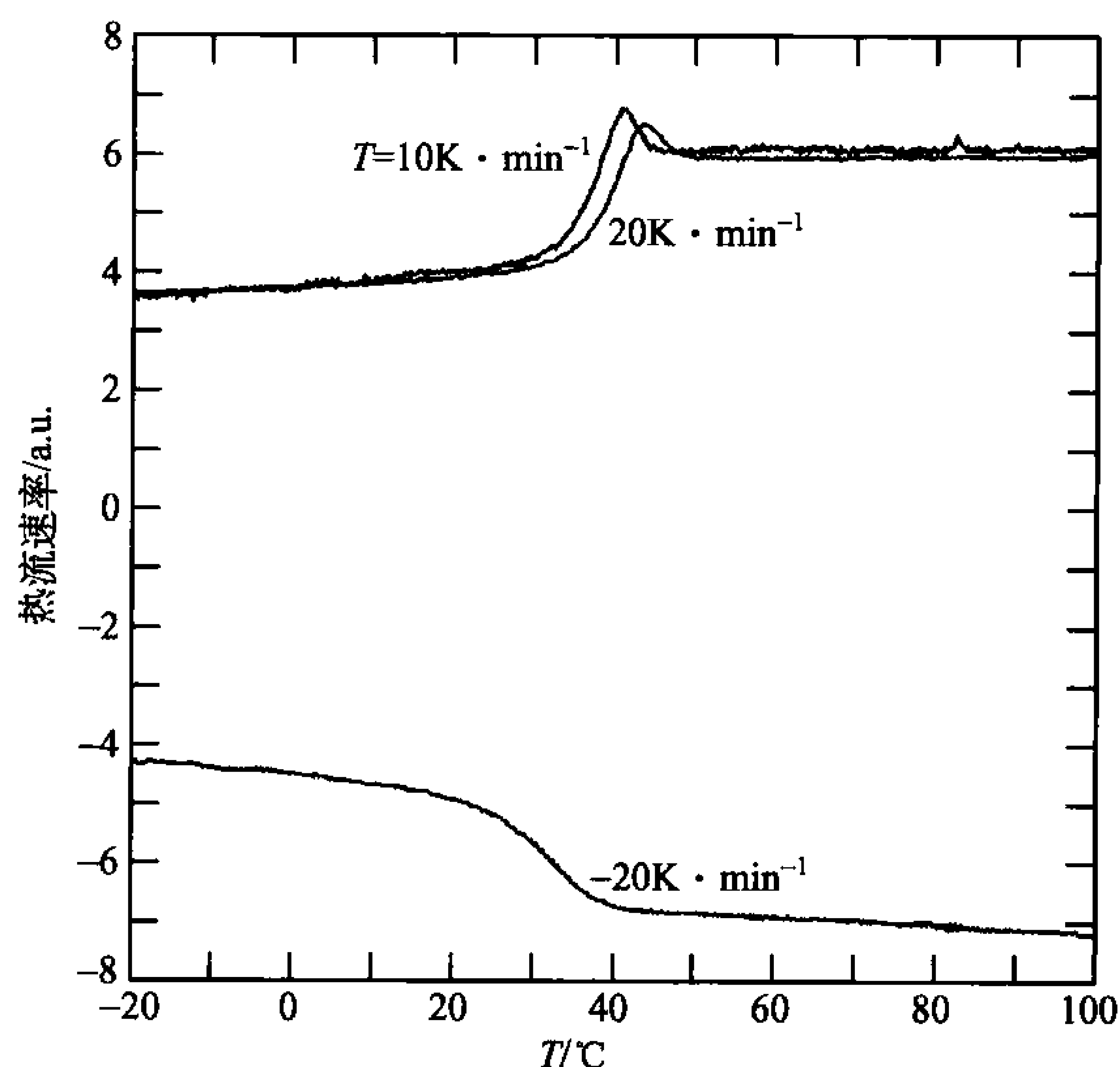


图 6.26 不同升温(两种加热速度)速度和降温过程中聚乙酸乙烯酯的热容

这样，在焓和热容测试中发现的相应行为就可以理解了，由于自由体积和能量有关，所以体积变化与焓相关联，同时导致扩张系数和热容的转变。

在 T_g 温度以下的液体是非平衡态，它具有向平衡方向变化而进一步改变其结构的趋势，体积和焓的缓慢减少通常是可以观察到的，图 6.25 说明了这种行为。长时间储存的聚乙酸乙烯酯在玻璃化温度以下保持 100h 会导致体积的收缩，需要注意的是在随后加热过程测得的 T_g 向较低的值移动，形式上这可能与表示玻璃态和液态的两条线交点的移动相关，从物理的角度讲，这是由微结构的变化引起的。**老化(ageing)**是一个专业术语，一般用于由于力学性能的变差而产生很多问题的过程。

在降温过程中扩张系数或者热容的台阶随降温速率的改变而改变，我们对这种相互关系的进一步分析就有可能得到确定玻璃化转变温度的标准。首先考虑一下如果高分子液体降温会发生什么情况。在流动状态，所有的自由度很快达到平衡以便保持热力学平衡，但是当温度接近玻璃化温度时情况就不同了，此时，由于 α 模式的松弛时间太长，所以不能达到进一步的持续平衡，虽然振动和局部模式仍能对程控温度的变化作出快速反应，但是行动迟缓的 α 模式的滞后却越来越多，最后跨越转变温度以后，瞬时反应模式和 α 模式之间的能量交换就完全停止了。

在进行分析的时候，需要考虑升降温过程中非平衡条件下的时间依赖的松弛过程，实验结果表明可以用两个贡献加和的形式来表示样品的体积：

$$V(T) = V_u(T) + \Delta V_\alpha(T) \tag{6.136}$$

第一部分 V_u 表示不存在 α 模式的假定体系的体积，它由分子的硬核、振动的不和谐性和局部松弛过程的可能效应共同决定；第二部分 ΔV_α 等于 α 模式产生的自由体积。与用焓的表示相似，我们相应地表示为

$$H(T) = H_u(T) + \Delta H_\alpha(T) \tag{6.137}$$

因为 $V_u(T)$ 和 $H_u(T)$ 在玻璃化转变时是连续的且没有特殊效应，我们就可以简化对 α 模式贡献的讨论。为了保证表达式的简化，我们不考虑 α 模式的多重模式特征，假定一个跟温度相关的单时间松弛时间 τ_α 遵循 Vogel-Fulcher 定律，那么，下面的这个松弛方程可以用来分析其动力学：

$$\frac{\mathrm{d}\Delta H_\alpha}{\mathrm{d}t} = -\tau_\alpha^{-1}(T)[\Delta H_\alpha - \Delta H_{\alpha,\mathrm{eq}}(T)] \tag{6.138}$$

它描述的是一个量热实验。根据这个方程，从与 α 模式相关的非平衡焓 ΔH_α 到平衡焓值 $\Delta H_{\alpha,\mathrm{eq}}$ 的转变是随温度依赖的速率 τ_α^{-1} 而发生。

实验热容 c_α 为

$$c_\alpha = \frac{\mathrm{d}\Delta H_\alpha}{\mathrm{d}T} \tag{6.139}$$

平衡热容 $c_{\alpha,\mathrm{eq}}$ 表示为

$$c_{\alpha,\mathrm{eq}} = \frac{\mathrm{d}\Delta H_{\alpha,\mathrm{eq}}}{\mathrm{d}T} \tag{6.140}$$

我们考虑一个基于恒定降温速率 $\dot{T}<0$ 的温度程序：

$$T(t) = T(0) + \dot{T}t \tag{6.141}$$

在这些条件下松弛方程变成了关系式：

$$c_\alpha(t)\dot{T} = -\tau_\alpha^{-1}(T)\{\Delta H_\alpha(t) - [\Delta H_{\alpha,\mathrm{eq}}(0) + \dot{T}c_{\alpha,\mathrm{eq}}t]\} \tag{6.142}$$

两边微分得到

$$\dot{T}\frac{\mathrm{d}c_\alpha}{\mathrm{d}t} = -\tau_\alpha^{-1}(T)\dot{T}(c_\alpha - c_{\alpha,\mathrm{eq}}) - \frac{\mathrm{d}\tau_\alpha^{-1}}{\mathrm{d}T}\dot{T}\{\Delta H_\alpha(t) - [\Delta H_{\alpha,\mathrm{eq}}(0) + \dot{T}c_{\alpha,\mathrm{eq}}t]\} \tag{6.143}$$

假定 $c_{\alpha,\mathrm{eq}}$ 不变，合并微分方程后，两边再除以降温速率 $\dot{T}$，得到

$$\frac{\mathrm{d}c_\alpha}{\mathrm{d}t} = -\tau_\alpha^{-1}(T)(c_\alpha - c_{\alpha,\mathrm{eq}}) + c_\alpha\frac{\mathrm{d}\ln\tau_\alpha^{-1}}{\mathrm{d}T}\dot{T} \tag{6.144}$$

我们发现其中有两项决定了 $\mathrm{d}c_\alpha/\mathrm{d}t$ 的大小，在远高于 T_g 的温度时，第一项占主导地位，此时，松弛速率很高，只随着温度而缓慢变化，在这种条件下，方程(6.144)可以写作

$$\frac{\mathrm{d}c_\alpha}{\mathrm{d}t} \approx -\tau_\alpha^{-1}(T)(c_\alpha - c_{\alpha,\mathrm{eq}}) \tag{6.145}$$

只考虑从温度 T 开始的降温过程就可以明白这一结果。开始于 $c_\alpha=0$，$c_{\alpha,\mathrm{eq}}$ 可以在 $\tau_\alpha(T)$ 时间内达到，之后，c_α 保持不变，等于 $c_{\alpha,\mathrm{eq}}$。

在另一极限情况下，温度接近或者低于玻璃化温度时，松弛速率很慢，根据 Vogel-Fulcher 定律，此时它们的变化很大，因此，第二项占主导地位，式(6.144)可以近似地写作

$$\frac{\mathrm{d}c_\alpha}{\mathrm{d}t} \approx c_\alpha \frac{\mathrm{d}\ln\tau_\alpha^{-1}}{\mathrm{d}T}\dot{T} \tag{6.146}$$

或者是

$$\frac{\mathrm{d}\ln c_\alpha}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\mathrm{d}\ln\tau_\alpha^{-1}}{\mathrm{d}T} \tag{6.147}$$

方程的解是

$$c_\alpha \propto \tau_\alpha^{-1} \tag{6.148}$$

或者利用 Vogel-Fulcher 定律式(6.127)得到

$$c_\alpha(T) \propto \tau_0^{-1}\exp - \frac{T_A}{T-T_V} \tag{6.149}$$

我们看到在这个范围内 c_α 很快收敛到零。

当两项在同一数量级时，一个区域与另一个区域发生交叉从而产生玻璃化转变，如果使这两项相等，就得到

$$\tau_\alpha^{-1} \approx \frac{\mathrm{d}\ln\tau_\alpha^{-1}}{\mathrm{d}T}\dot{T} \tag{6.150}$$

或者

$$\frac{\mathrm{d}\ln\tau_\alpha^{-1}}{\mathrm{d}t}\tau_\alpha \approx 1 \tag{6.151}$$

式(6.151)明确表达了 T_g 的标准，它指出在降温过程中，当松弛速率的相对变化在 τ_α 数量级大小的时间内不能忽略时，就达到了 T_g。

在温度等于 T_g 时，利用这些方程计算得到的松弛时间看起来很有趣，根据 Vogel-Fulcher 定律得到

$$\frac{T_A}{(T_g - T_V)^2}\dot{T}\tau_\alpha(T_g) \approx 1 \tag{6.152}$$

有了代表性数据 $T_A \approx 2000K$ 和 $T_g - T_v \approx 50K$，所以得到

$$\frac{T_A}{(T_g - T_V)^2} \approx 1K^{-1} \tag{6.153}$$

当降温速率 $\dot{T} \approx 10^{-2}K \cdot s^{-1}$ 时，我们得到

$$T_\alpha(T_g) \approx 10^2 s \tag{6.154}$$

因此，量热测量法和体积测试实验中，在温度上产生台阶处的 α 模式松弛时间是分钟数量级。

式(6.152)准确地描述了升降温速率对 T_g 的影响，如果 $|\dot{T}|$ 增加，这个台阶就会在更短的松弛时间 τ_α 内产生，也就是较高的温度，这与实验结果一致。为了进一步说明和证实，图 6.27 给出了式(6.144)的数字解，这些结果是在三个不同的降温速率下、其他参数取其典型值得到的，图中的位移在很大程度上与实验上观察到的行为是一致的。

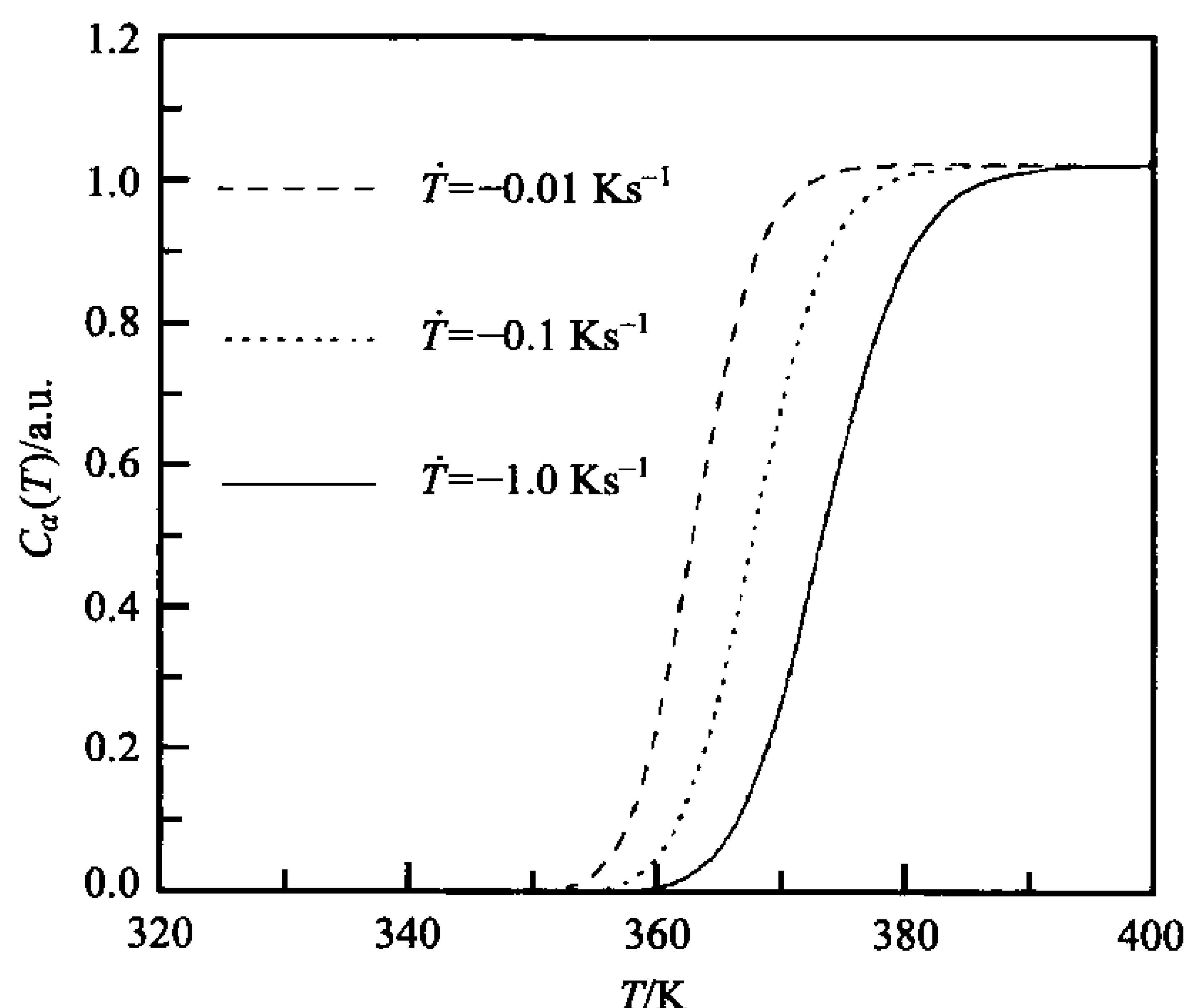


图 6.27　根据式(6.144)进行模型计算的结果，在如图所示的降温速度[T_A = 2000K，T_V = 300K，$\tau_\alpha(\infty) = 10^{-11}$ s，$T(t=0)$ = 400K]下测得的模拟热容[80]

表 6.1 列举了几种无定形高分子的 T_g 并给出了典型值。它们主要有两类，第一类是天然橡胶、合成橡胶和聚二甲基硅氧烷，它们的 T_g 比室温低很多；第二类高分子在室温呈现玻璃态，后者的 T_g 大多在 100℃左右。

表 6.1　一些常见高分子的玻璃化转变温度

Polymer	T_g/K
poly(dimethyl siloxane)	146
polybutadiene(*cis*)	164
polyisoprene(*cis*)(natural rubber)	200
polyisobutylene	200
poly(vinyl methylether)	242
poly(α-methyl styrene)	293
poly(vinyl acetate)	305
polystyrene	373
poly(methyl methacrylate)(atactic)	378
poly(acrylic acid)	379
poly(acrylonitrile)	398
polycarbonate	418

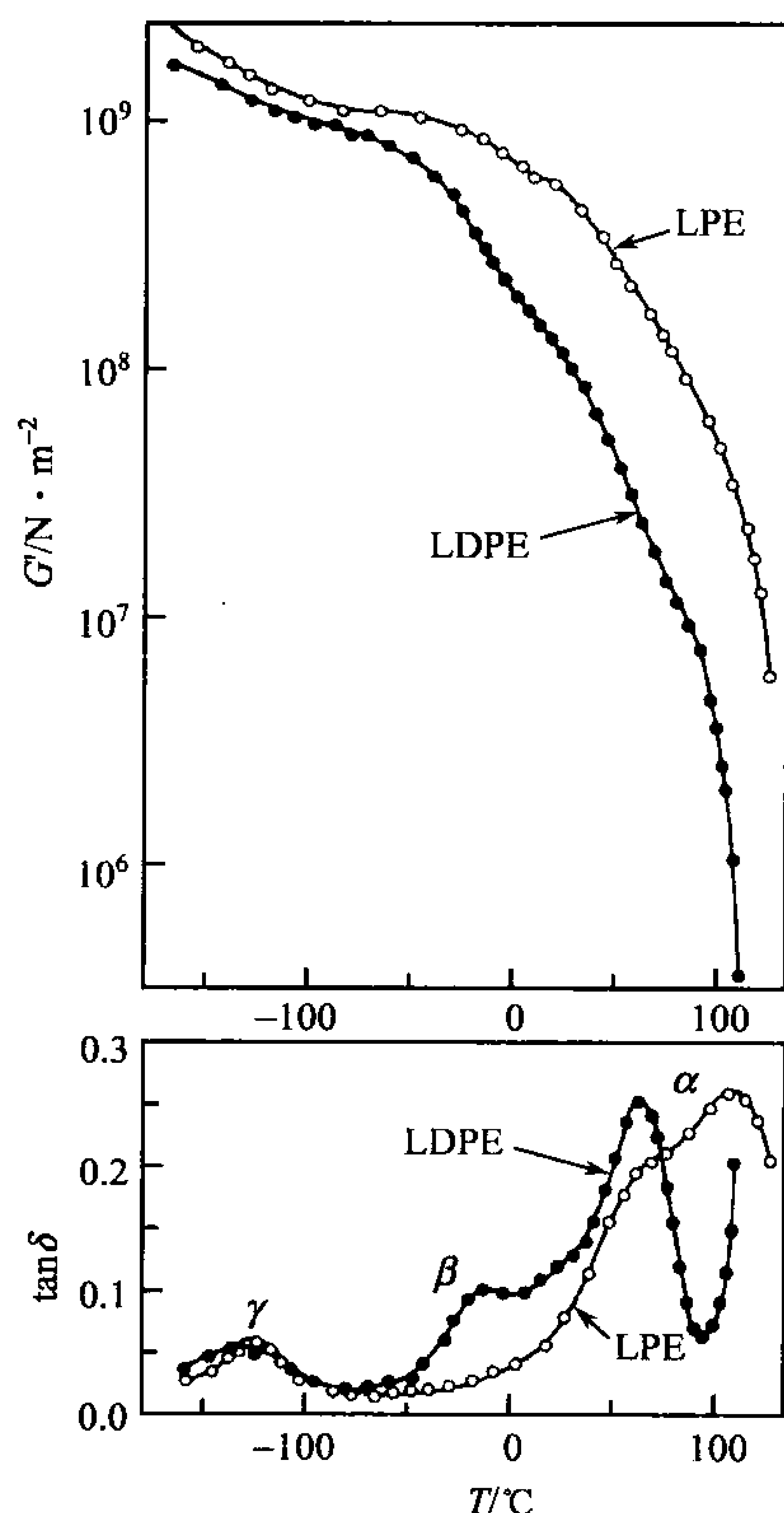


图 6.28　线型聚乙烯(LPE)和支化聚乙烯(LDPE)储存剪切模量和损耗角正切的温度依赖性(图中结果是在频率的数量级为 $1s^{-1}$ 的扭摆仪上测得)[81]

实际应用中的一个重要问题是高分子的化学组成与其玻璃化转变温度之间的关系。尽管缺乏微观上的充分认识,但是仍有很多基于假设不同分子单元对 T_g 的贡献不同而得到的经验规则,其中很有用的一个是混合规则,它认为混合物的 T_g 是纯组分的 T_g 和体积分数的函数,结果证明在多数情况下,Fox-Flory 方程(Fox-Flory equation)是一种很好的表示方法,形式为

$$\frac{1}{T_g}=\frac{\phi_A}{T_g^A}+\frac{\phi_B}{T_g^B} \tag{6.155}$$

6.3.4　部分结晶体系的松弛

部分结晶体系的松弛行为是复杂的,它不同于无定形高分子。实验得到的大概结果是:与无定形体系相比,部分结晶样品的行为缺乏统一性,很多体系都会表现出各自的特性,并且这些特性决定了样品的黏弹性质。这里没有必要在深度上对这一宽广领域进行研究,那意味着我们要分别讨论聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、全同聚苯乙烯、聚四氟乙烯等高分子的力学性能。这里我们选择一个有代表性的样品-聚乙烯进行说明。

我们首先看图 6.28 给出的在温度依赖的

测试中得到的储存剪切模量和力学损耗角正切的结果，图中的数据是在工作频率大约为 $1s^{-1}$ 的扭摆仪上得到的，包括两种商业化产品的结果，一种是高结晶度的线型聚乙烯，另一种是短链支化的低密度聚乙烯（LDPE）。线型聚乙烯有两组松弛过程，一组发生在低温下，叫做 γ 过程，另一组在高温下，叫做 α 过程；支化的聚乙烯还出现了第三种过程，即以在 -20℃时出现最大损耗为特征的 β 过程。

图 6.29 表明从高结晶度的线型聚乙烯到低结晶度样品的松弛行为变化是连续的，样品的氯化是为了控制结晶度，我们看到结晶度的降低导致与 β 过程相关的损耗信号增强。

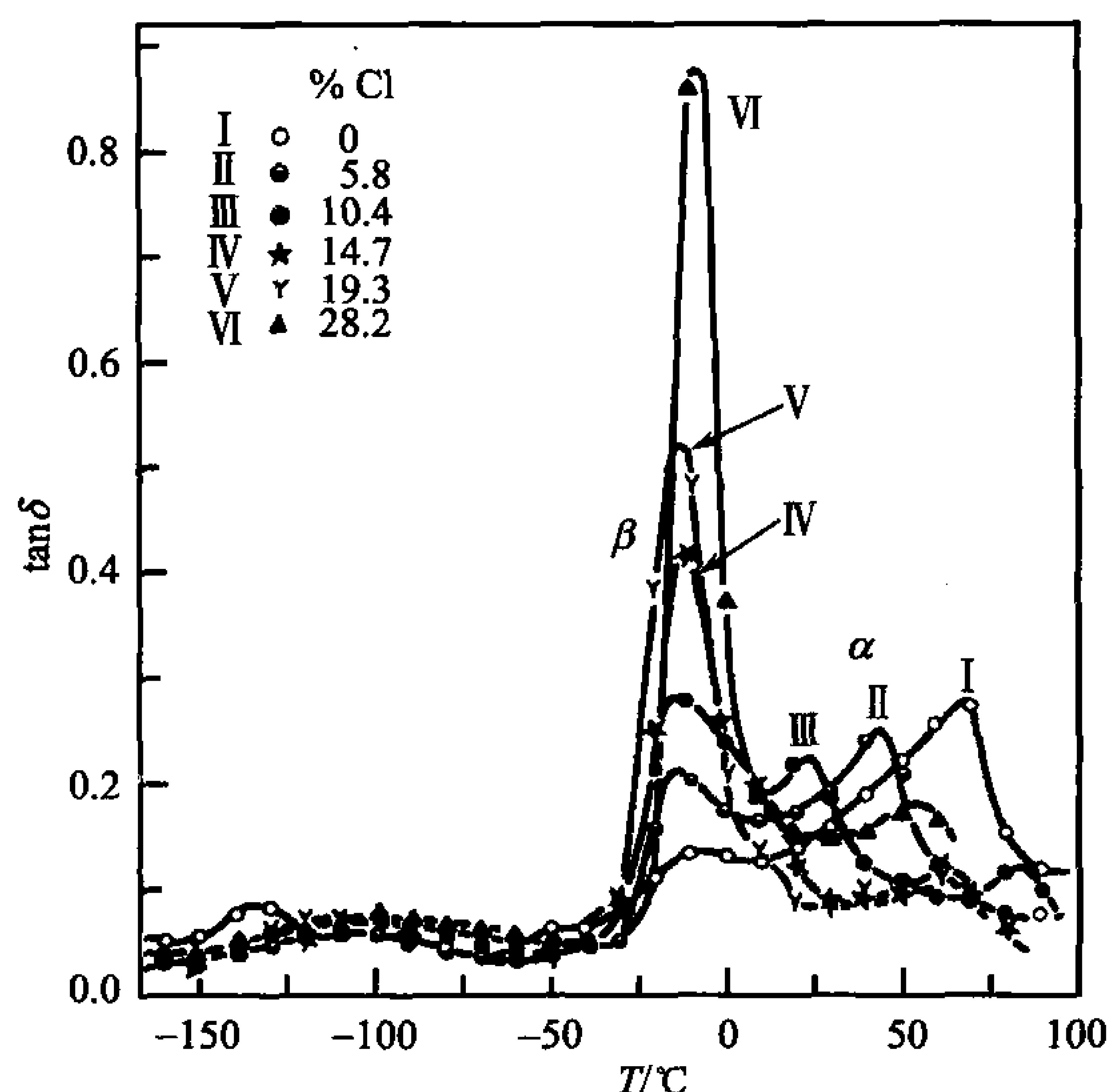


图 6.29　氯含量不同的氯化聚乙烯损耗角正切的温度依赖性（扭摆仪实验结果）[82]

无定形高分子的松弛行为受到两个过程的控制，即玻璃态-橡胶态转变和末端的流动区，这两个过程的特征都是依赖于温度并可以用 WLF 方程得到。由于结晶的限制，人们看不到聚乙烯的流动转变，事实上，对线型聚乙烯，也就是结晶度高的聚乙烯，根本就不存在 WLF 控制的过程。文献中的很多测试结果提供了明确的证据。在线型聚乙烯中观察到两个过程，也就是 α、γ 过程，它们都遵循 Arrhenius 定律的活化机理。能够表现出 WLF 行为的是 β 过程，结晶度高的聚乙烯中 β 过程的消失告诉我们在样品中不可忽略部分（一般占体积的 20%）的有序状态和无序区的分子动力学在本质上与无定形高分子是不同的；另一方面，增加无序材料的体积分数会明显地改变这些区域的流动性使之趋于普通熔体的性质，在低结晶度的聚乙烯中观察到的 β 过程确实对应着无定形高分子中的玻璃-橡胶转变。

按传统的方法用希腊字母 α、β、γ 等按字母次序从高温向低温依次标注这些过程，可能会与“α 过程”的意思发生混淆。对无定形高分子，它与玻璃态-橡胶态转变一

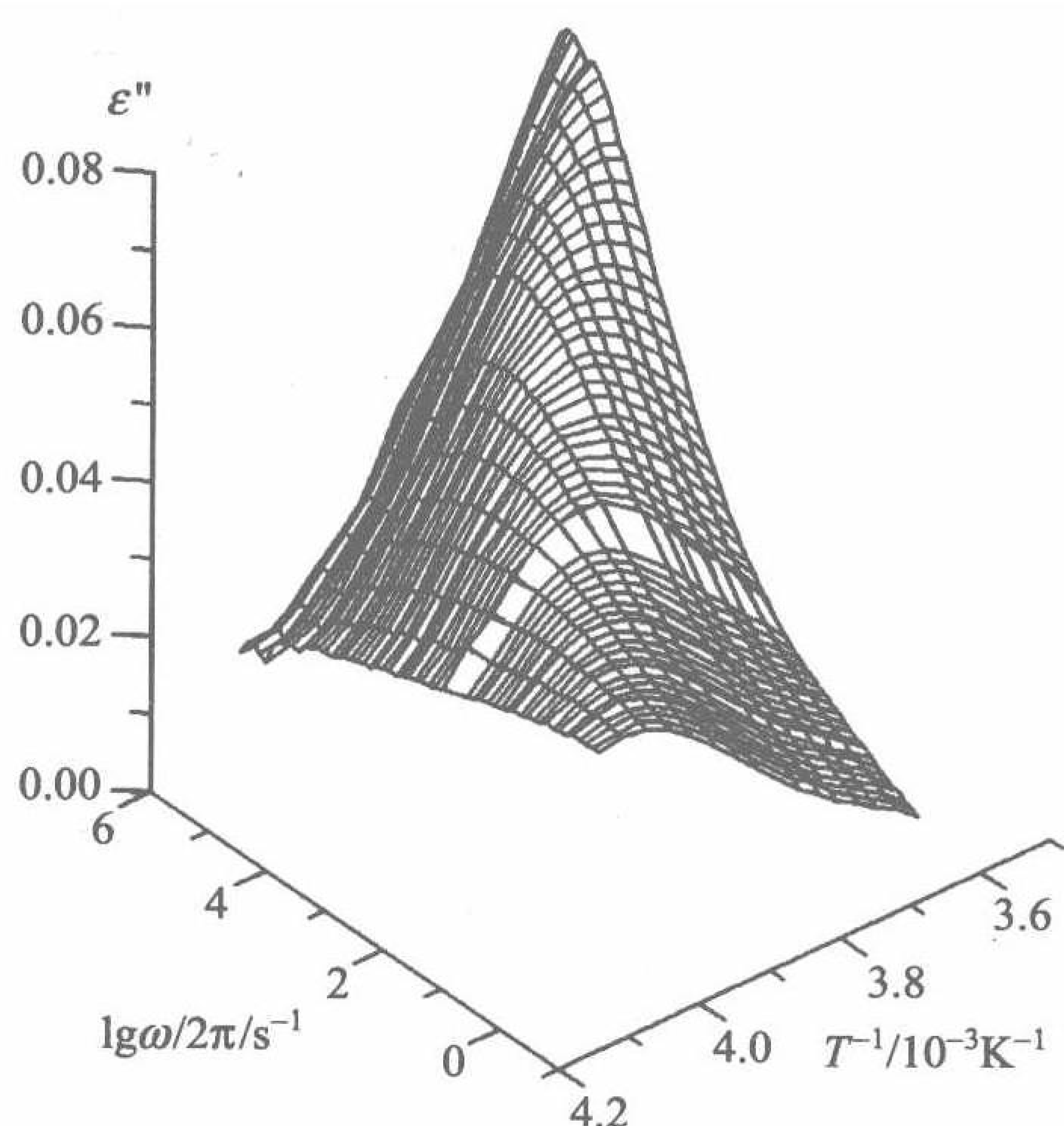


图 6.30 VA 含量为 17%的 PEcVA β 过程介电损耗的频率依赖性和温度依赖性[83]

致,而对聚乙烯却不是这样,如果玻璃态-橡胶态转变存在的话,它就叫做"β 过程"。

聚乙烯中无序区的流动性表现出很大的变化,在介电测试中观察到的 β 过程非常宽并且其形状随着温度而改变。以乙酸乙烯酯作为共聚单元的聚乙烯的测试结果如图 6.30 所示,共聚单元被排斥在结晶之外并在非晶区聚集。因为基团具有偶极矩,所以它们的动力学可以在介电谱上体现出来。比较图 6.30 和表示聚乙酸乙烯酯 α 过程的图 6.18,可以看到无定形高分子的玻璃化转变和部分结晶的体系如聚乙烯的 β 过程的行为之间的差异是很明显的,部分结晶的乙酸乙烯酯共聚物(PEcVA)的损耗曲线要宽得多,并且表现出明显的对温度的依赖性。观察到的结果表明无序区中链段活动性的变化很大,很明显这是由结晶和缠结的约束和限制引起的。温度的依赖性部分是由于在 5. 4 节已经讨论过的结晶度的连续变化引起的,然而这并不是全部的影响,因为结构的变化在 0℃几乎停止而逐步的增宽仍继续进行。β 过程有一个共同的特征,就是表明链段的运动与一定的距离 ξ_β 有关。结果,在相似的范围内如结晶表面的阻碍就有效了。在接近 T_g 时观察到的不同活动性的增加可以理解为是 ξ_β 增大的缘故,因为表面看来接近 T_g 时整个无定形层都会受到影响,所以相关长度变得与无定形层厚度相近,也就是在几个纳米的数量级。

中度到高度结晶的聚乙烯在力学性能上的最大的变化是由 α 过程引起的。图 6.31 和图 6.32 给出了在 26℃到 95℃温度范围内测得的这类样品的拉伸模量随频率的变化情况。从图中可以看到损耗角正切随温度规律性地向高频端移动并且存在温度依赖最大损耗,表明存在一个活化过程,活化能 $\widetilde{A}=104\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。图 6.32 还表明降低频率或升高温度,样品的储存拉伸模量都会减小,后者的影响是由连续熔融引起的。

α 过程的起因是什么呢?不同的实验结果都要考虑在内。首先,我们来回忆一下 5. 4. 2 节的 NMR 的实验结果,结果明显地表明有一条分子链纵向穿过晶体,分子链的运动明显地伴有在结晶表面产生的 180° 扭曲缺陷,然后移动到晶体的另一侧,结果所有结晶序列的单体都旋转 180°并且移动一个 CH_2 单元的长度。这种螺旋运动由于不具备力学活性不能独立地形成 α 过程,由于晶体的内部和外在形状上都保持不变,所以没有相应的应力场。此外,α 过程的高松弛强度位于弱无定

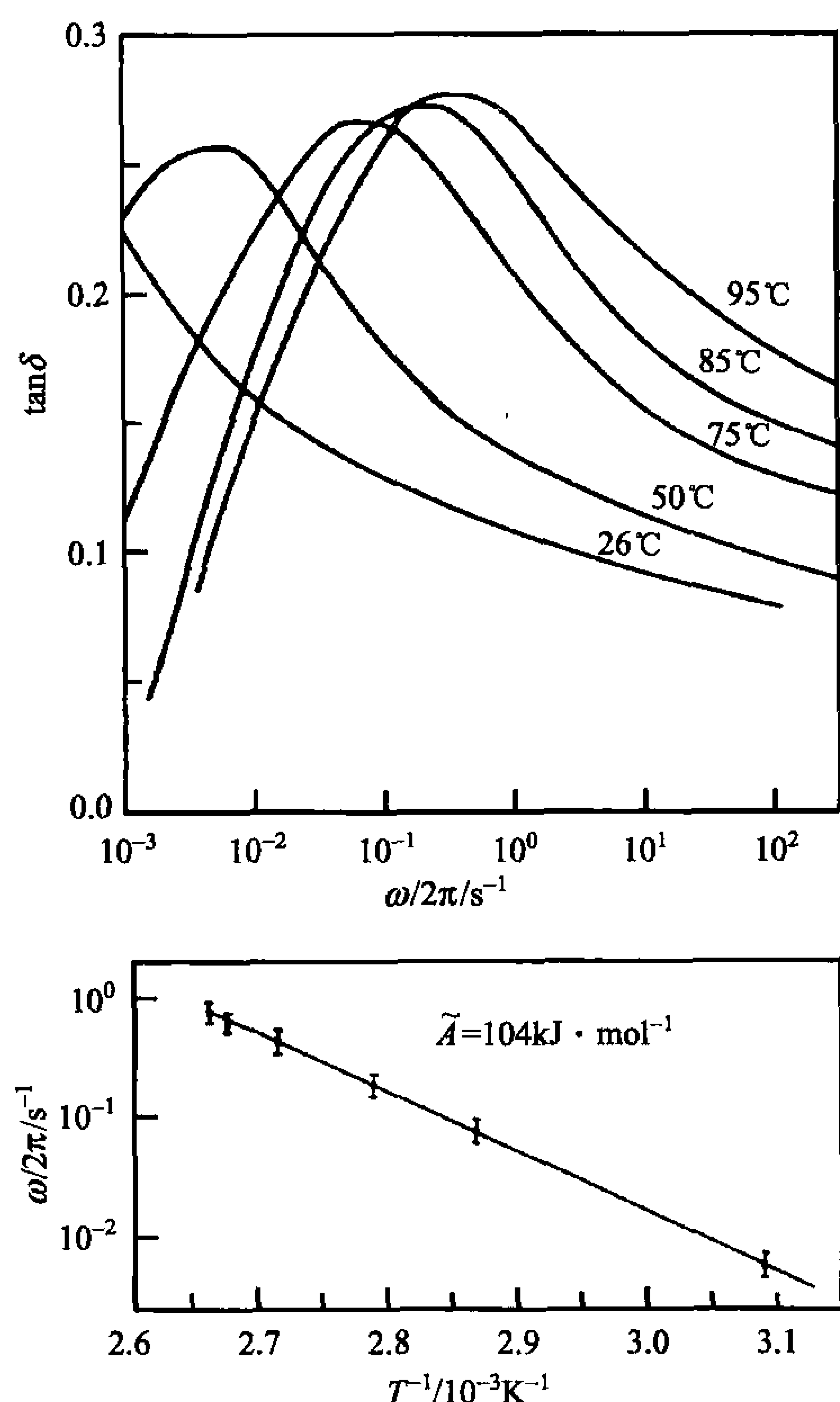


图 6.31　LDPE 的力学 α 过程。上图为损耗角正切，下图为损耗角正切峰位的频率随温度的变化[84]

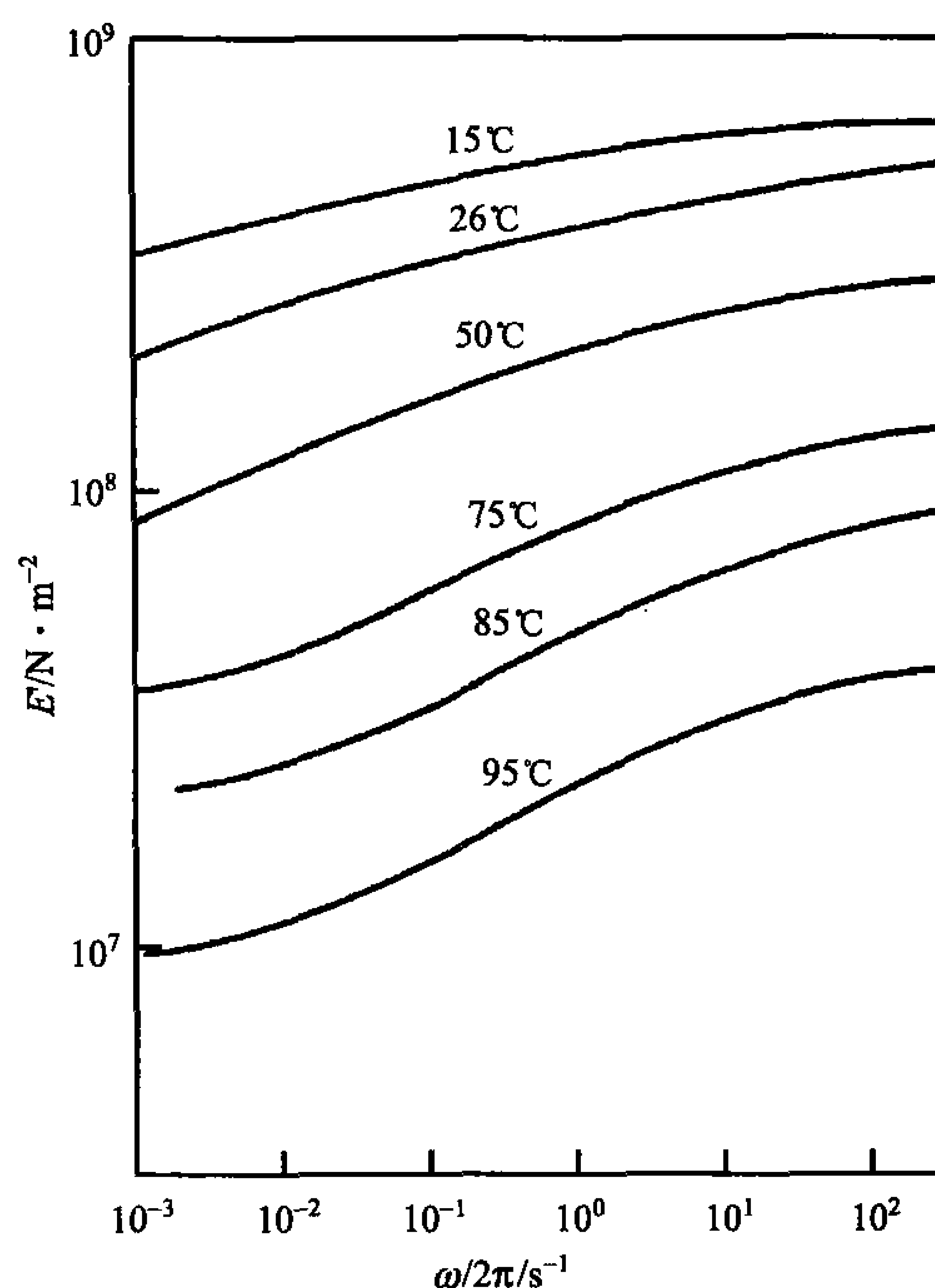


图 6.32　和图 6.31 中相同的体系。不同温度下样品的储存拉伸模量随频率的变化

形结构区而不是晶区。这些不同的实验结果是否有共同之处？答案是：聚乙烯的 α 过程有一个复合本质。力学松弛确实源于无定形区额外的剪切，然而，此剪切的先决条件是穿过晶体的链运动，如果此运动是热活性的，那么结晶表面的无定形链段的牵制就不是一成不变的，这就允许无定形区的重新排列，从而产生了更进一步的应力衰减。因此，α 过程中的两个松弛过程（一个在晶区，另一个在无定形区）是耦合的。损耗曲线的宽度表明 α 过程是基于多种松弛模式，由于温度的变化使损耗曲线的形状基本保持不变，所以我们得知所有模式采用相同的基本过程，该过程可以通过结晶序列的逐步纵向移动来确定。NMR 实验和动态力学测试得到的活化能几乎相同，图 5.53 中 $A=105\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，图 6.31 中的 $A=104\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。有趣的是初级步骤的速率与力学松弛速率的对比，发现差别达到四个数量级，这说明无定形区分子链的重新排列是一个复杂的过程，需要大量的初级步骤。

实验显示了聚乙烯晶体的基本影响：无定形高分子从玻璃态到熔体的转变是由一组 10～20K 的温度范围内的松弛模式完成的，在聚乙烯这类半结晶的高分子中，相同的过程要延展到更宽的温度范围。另一个 NMR 实验也详尽地验证了这些连续的活动变化，研究对象是氘代聚乙烯。氘(^{2}H)的自旋是质子的两倍($I=1$ 比 $I=1/2$)，但是磁矩很小，所以偶极-偶极相互作用的影响相对较弱。氘的特性是很大的电子四极矩，它与局部电场梯度张量相互作用，通常是与 CH 键作用，电子在该键附近的质子或者氘的周围产生了很强的梯度场，由于这种相互作用，$I_z=1\to 0$ 和 $I_z=0\to -1$ 的转变就与不同的能量变化有关，这两条线可以表示为

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_Q \tag{6.156}$$

其中，ω_0 代表一个孤立^{2}H 的 Larnor-频率；ω_Q 表示四极子的分裂，它只取决于磁场的方向和决定着单轴对称场梯度张量取向的 CH 键的方向。标准磁场分裂值达到 $\omega_Q/2\pi \approx 10^5\,\mathrm{s}^{-1}$ 的量级，表示自旋标记的氘只受电场梯度的局部相互作用控制。

^{2}H NMR 吸收谱的形状直接地反映了静态条件下样品中 CH 键的取向分布，可以预测分子动力学对核磁谱形状的影响。单个 CH 键的重取向运动通常导致谱线变窄，当重取向速率 τ_r^{-1} 远大于光谱宽度的倒数时，一种简单的情况在**快速交换极限(rapid exchange limit)**处出现：

$$\tau_r^{-1} \gg \omega_Q^{-1} \tag{6.157}$$

此时，四极子-场梯度相互作用引起的位移 $\pm\omega_Q(\theta)$ 被时间平均 $\overline{\omega}_Q'$ 取代，各向同性的重取向运动导致分裂完全消失。如果重取向只包括一个有限的角度范围，某些分裂就被保留下来了，特殊运动产生特殊谱图，人们可以对核磁谱图做出准确的理论预测并用于区分不同的运动过程。

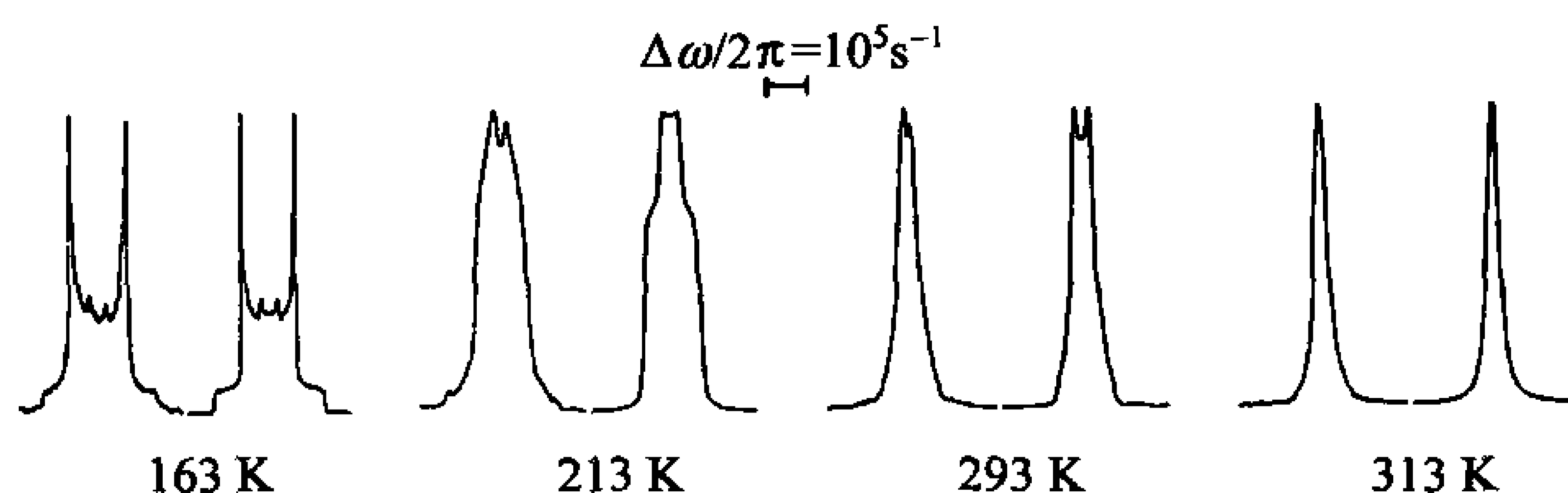


图 6.33　不同温度下 PE 无定形区中运动氘核的^{2}H NMR 谱图对（左侧为实验结果，右侧为计算结果）[85]

图 6.33 描述了线型聚乙烯相应研究结果，在 163K 到 313K 之间的不同温度下测得的全氘代样品氘谱表明：利用自旋-格子弛豫时间大的差别可以把无定形区的氘与晶体中的氘区分开来，可以把实验得到的谱图与根据模型计算的结果进行对比。计算谱图与 163K 下的实验谱图一致，表明了刚性相(70%)和活动**扭结-缺**

陷(**kink-defects**)(30%)中氘的重叠，扭结-缺陷对应着 gauche⁻-trans-gauche⁺ 键结构序列或者分子链上伸展部分的 gauche⁺-trans-gauche⁻ 键结构，这两种异构体间的转变是具有力学活性的，因为它改变了链的外形，这种构象转变可以看作是 γ 过程的可能机理，NMR 实验确证了这种推断。另一个 NMR 谱的分析表明基于活动扭结-缺陷的运动状态是在 200K，此刻由于缺陷浓度不断增大，因此活动性持续增加，200K 以上的情况就不同了。为了再现氘在 213K 和 293K 时测得的部分 NMR 谱图，需要假定一个覆盖更大角度范围的重取向运动，从构象角度考虑，如此宽的运动可以通过分子链上五个连续化学键的相关自旋实现，这种运动与纠缠-缺陷的三键运动不同。再现 313K 时的谱图需要假定分子链上更大的关联范围——七个连续化学键组合。图 6.34 对所有结果进行了概括，图中显示的是受约束而产生缺陷影响的无定形相的结构运动，源于结晶和缠结的约束在体系加热时就变弱，在熔融态约束消失。

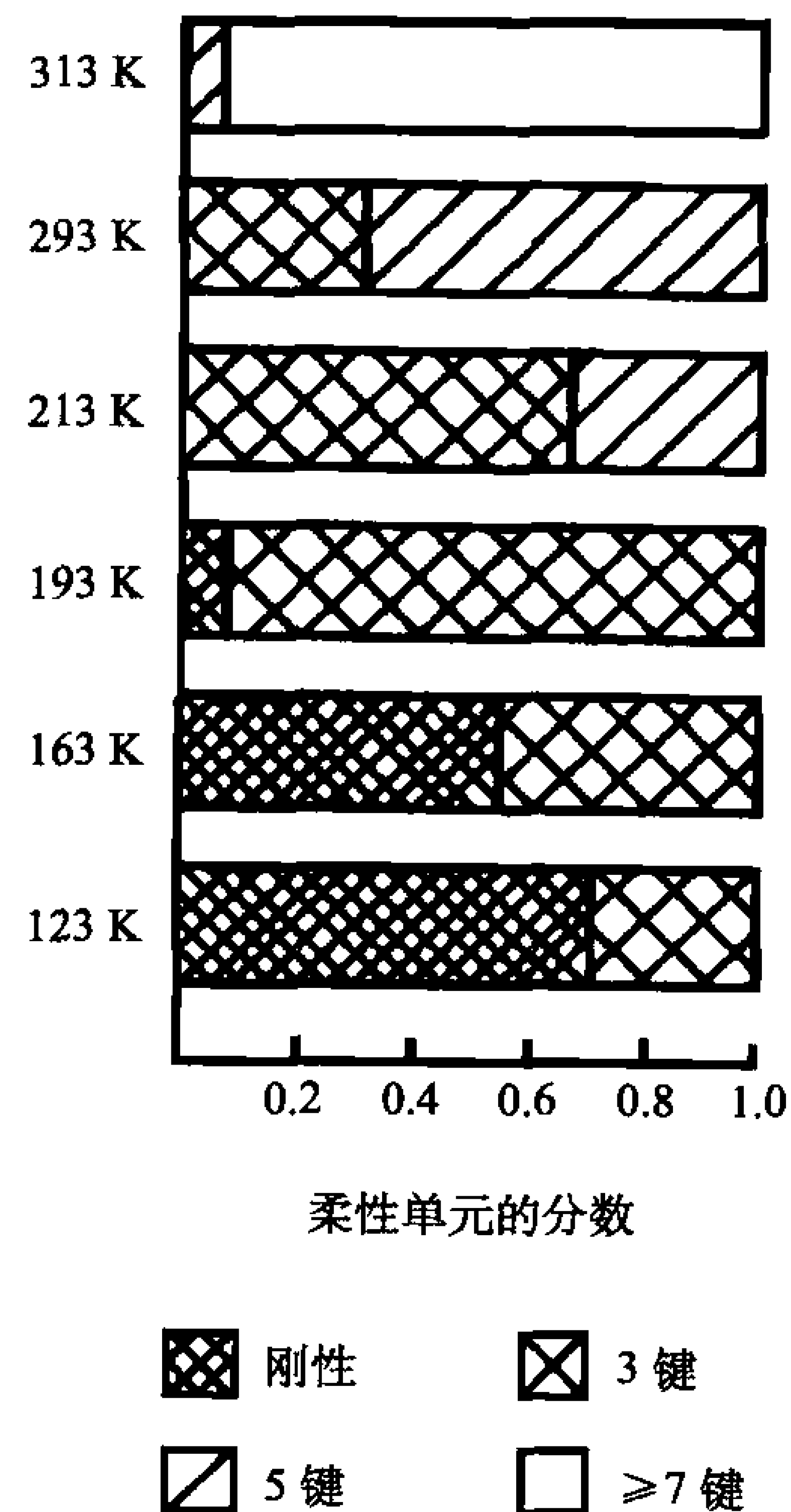


图 6.34　分析图 6.33 中 ^{2}H NMR 谱图的形状得出的 PE 无定形区中柔性单元的长度分数[85]

进一步阅读

E. -J. Donth: *Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition*, Akademie Verlag, 1992

J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1970

N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons, 1967

D. J. Meier (Ed.): *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, Gordon and Breach, 1978

第 7 章　共轭高分子

日常生活中，应用广泛的聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯和聚苯乙烯等与其他大多数高分子都具有相似的光电性质：无色绝缘体，也就是说它们没有活动的电荷和紫外区的最低电子激发。但是有一类高分子的性质完全不同，这类高分子的主链中含有共轭双键，它们是导体或半导体并且具有光活性。

图 7.1 和图 7.2 描述的是特征观察：玻璃基板上聚对苯撑乙烯(PPhV)薄膜两面分别镀有铟锡氧化物合金和钙电极以及外加电源，外加电压达到 2V 之前没有异常现象发生，进一步升高电压，电路中产生电流并且电流随电压的升高而增加，电路中产生电流的同时聚对苯撑乙烯膜开始发光，光强与电流成正比，这种效应叫做**电致发光(electroluminescence)**，具有这种性能的装置叫做**发光二极管(light emitting diode)**，简称 **LED**。这里用“二极管”说明电流只有一个方向，如果改变电压的方向则不会产生电流。该**有机发光二极管(organic light emitting diode)**(简称 **OLED**)中的发光元素是**共轭高分子(conjugated polymer)**聚对苯撑乙烯。所有共轭高分子都具有共轭 π 电子，即电子不局限于某一价键。共轭 π 电子的激发所需要的能量一般在可见光范围，所以又称为**光活性(optically active)**电子。这类代表性高分子见第 1 章中的表 1.3。

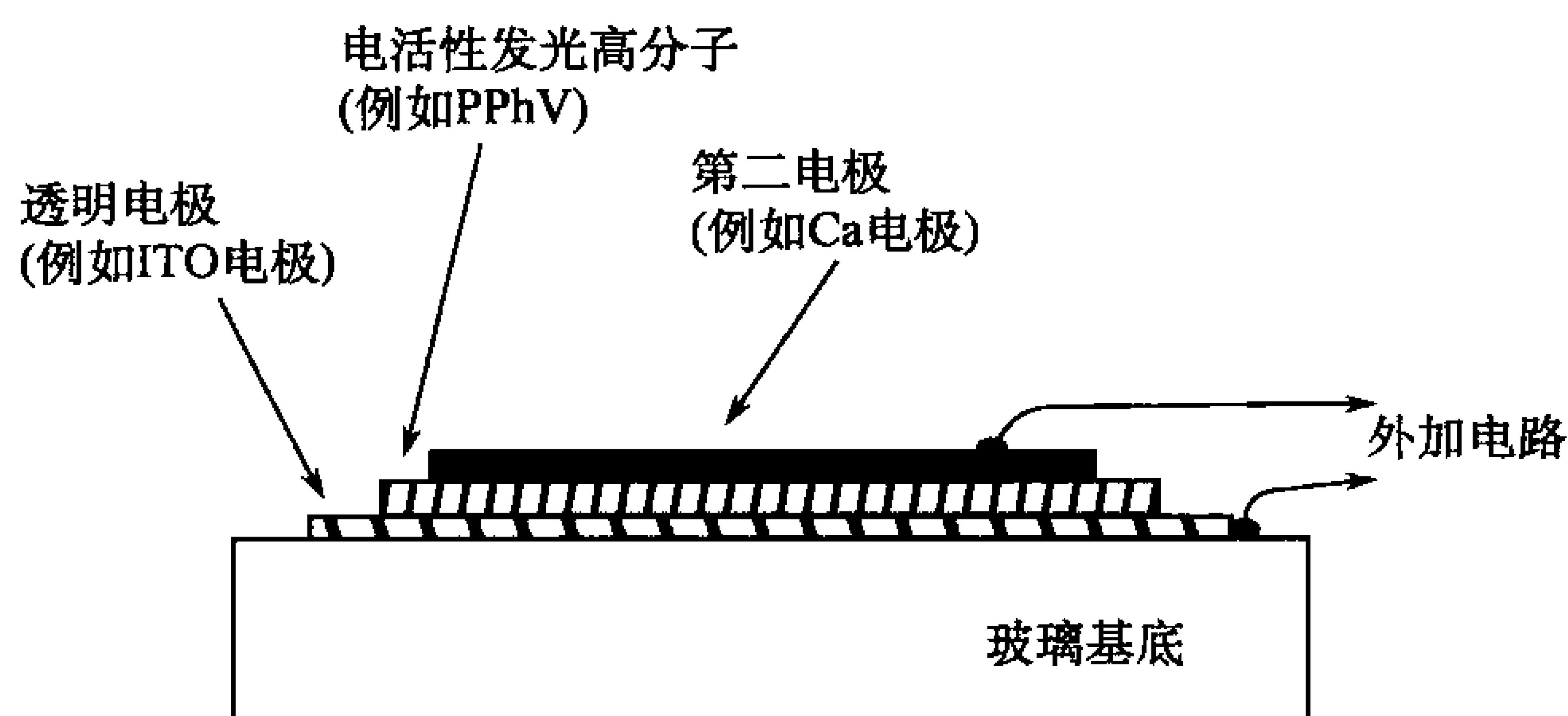


图 7.1　高分子 LED 器件的主要装置

其次，人们真正感兴趣的是共轭高分子的特殊性质，1977 年 Shirakawa、Heeger 和 McDiarmid 共同发现聚乙炔(PAc)薄膜暴露在碘蒸气中的时候，其导电性发生了惊人的变化：从半导体的最低值范围变成了和金属的导电性差不多。图 7.3 为碘掺杂聚乙炔的导电性和其他材料的导电性的对比，可以发现其导电性能跨越了 17 个数量级。

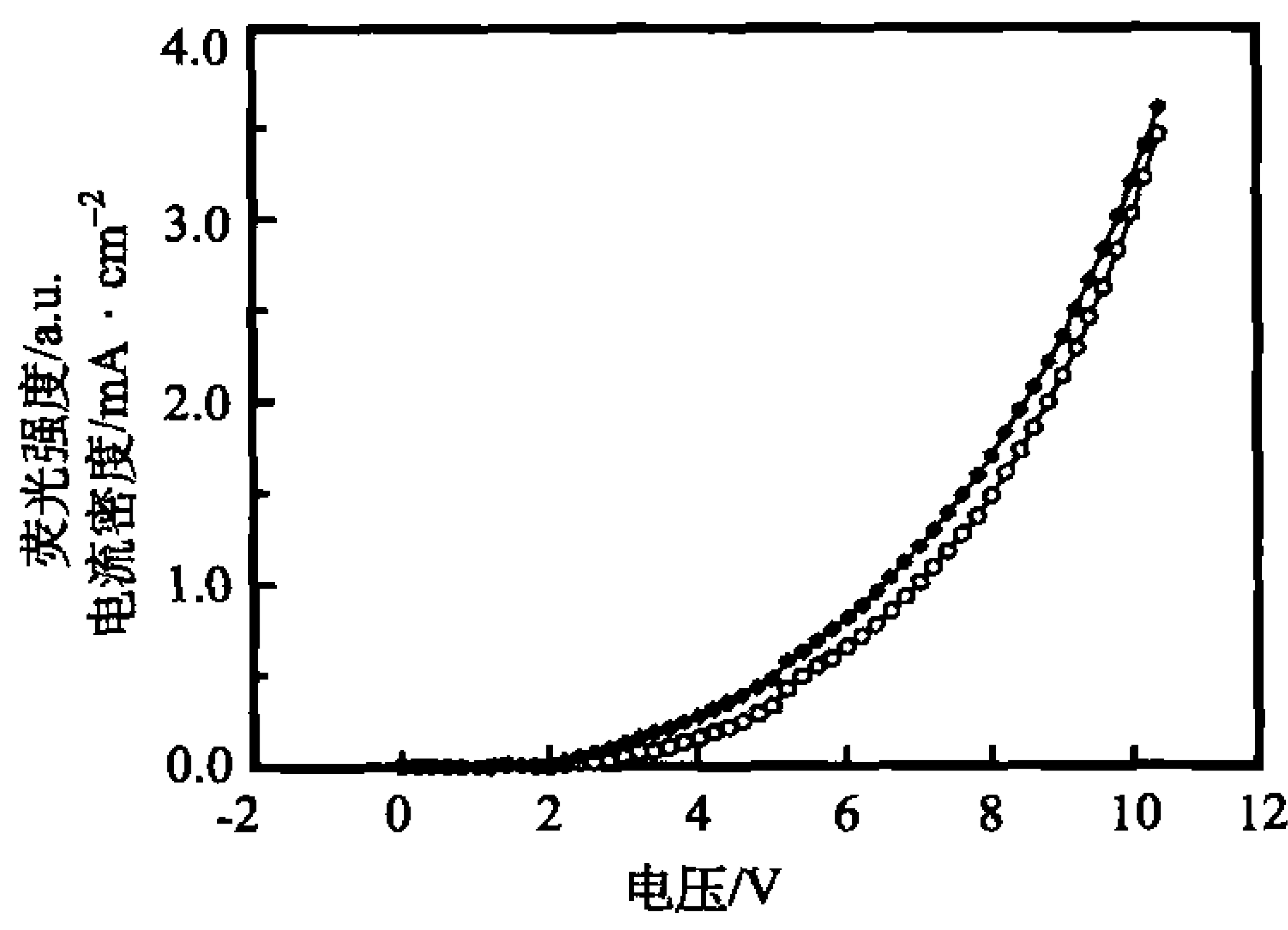


图 7.2　在ITO/PPhV/Ca结构的LED中电流强度(实心点)和发光强度(空心点)随外加电压的变化[86]

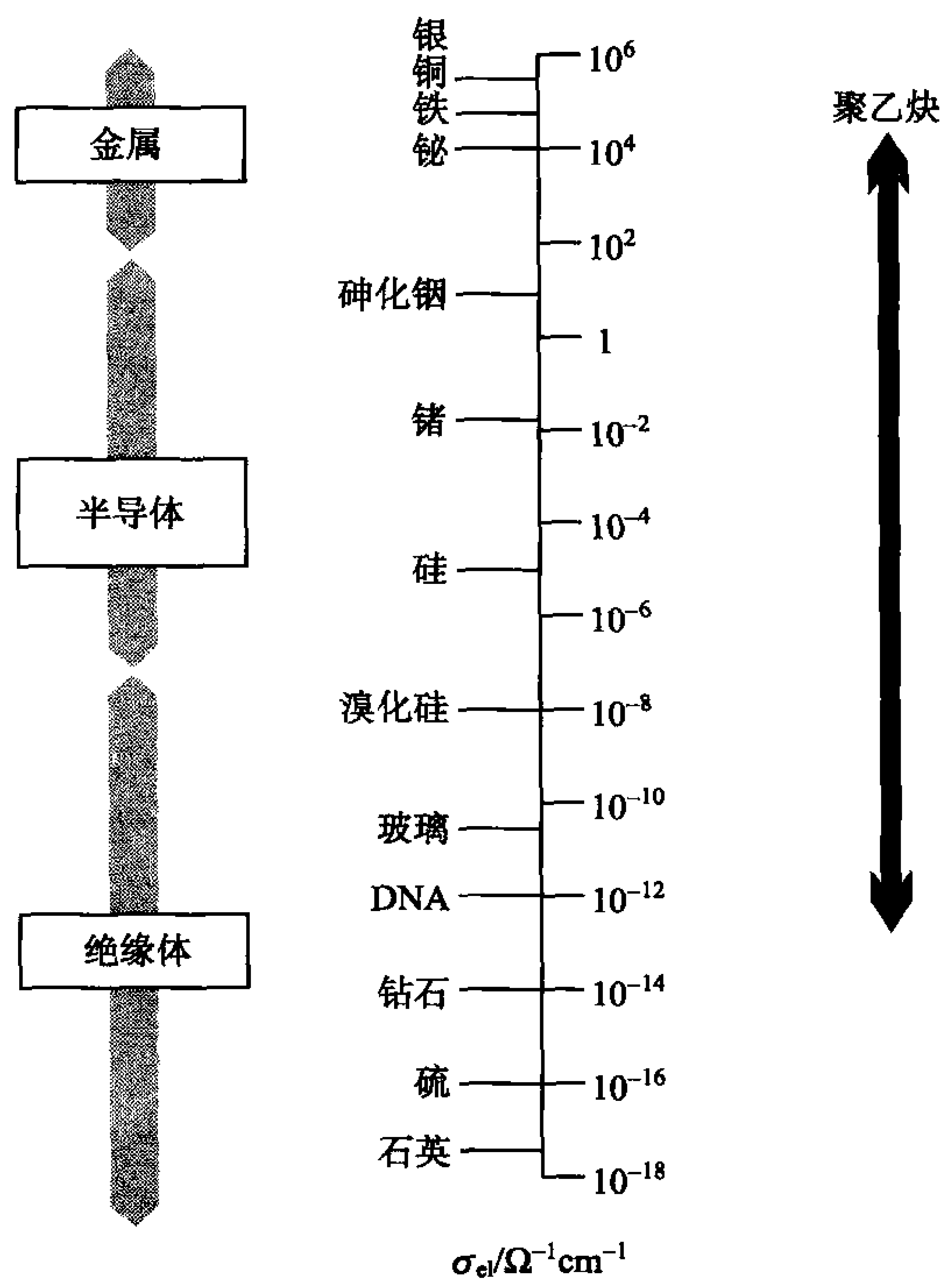


图 7.3　与其他材料相比掺杂聚乙炔的导电性所覆盖的范围

这一异乎寻常的发现引发的研发热潮是可以理解的，人们研究的第一种共轭高分子在空气中非常不稳定，并且很难做成膜，经过适当的化学修饰以后可以得到

稳定的材料，它们可以从溶液或熔融态进行加工，有的是通过短链预聚体进行转化。

为了简明地介绍这类特殊高分子材料，我们在这一章首先考虑基本光学激发，然后讨论电致发光，最后讨论掺杂样品的导电性和磁性能。

7.1 电光活性

7.1.1 激发和自由电荷

考虑共轭高分子的光电活性的物理背景，有下列几个问题需要回答：

(1) 吸收光以后的激发态的本质是什么？

(2) 发光光谱的转变是哪一种？

(3) 电流电荷是哪个轨道上的？

这部分将对上面几个问题进行讨论。

考虑第一个问题的时候，可以参考图 7.4 中的结果，图中的结果是一系列聚对苯撑乙烯齐聚物在可见光波长范围内的吸收光谱，这四个吸收谱带具有相似的精细结构，只是相互之间的位置发生了移动，组成齐聚物的单体越多，其吸收带所在位置的频率越低。从吸收带的变化可以得出第一个结论：谱带的位置既然和单体的数目有关，那么它就是单体性质的表现。这样我们就需要了解单体的基本光激发，图 7.5 中的左图和右图分别给出了其化学结构和 π **电子(π electrons)**的分布示意图，每个双键中的一个键由两个 σ 电子组成，另一个键由垂直于分子(*xy*-)平面取向的部分重叠的 p_z 原子轨道形成。**共轭(conjugation)**即 π 键间的共振使得 π 电子偏离原来的态，图中的这些态由对苯撑乙烯中的八个 π 电子占据，有一个能量最高占据分子 π 轨道简称 HOMO，在这之上存在一个能带并延伸到另一轨道，简称为 LUMO 的能量最低未占据分子 π 轨道。共轭高分子的能带在可见光和近红外光的1.5～3eV 之间，与有机半导体的相同。处于基态的多电子体系的电子数是偶数，它们的自旋相互补偿，因此是单态，标记为 S_0。

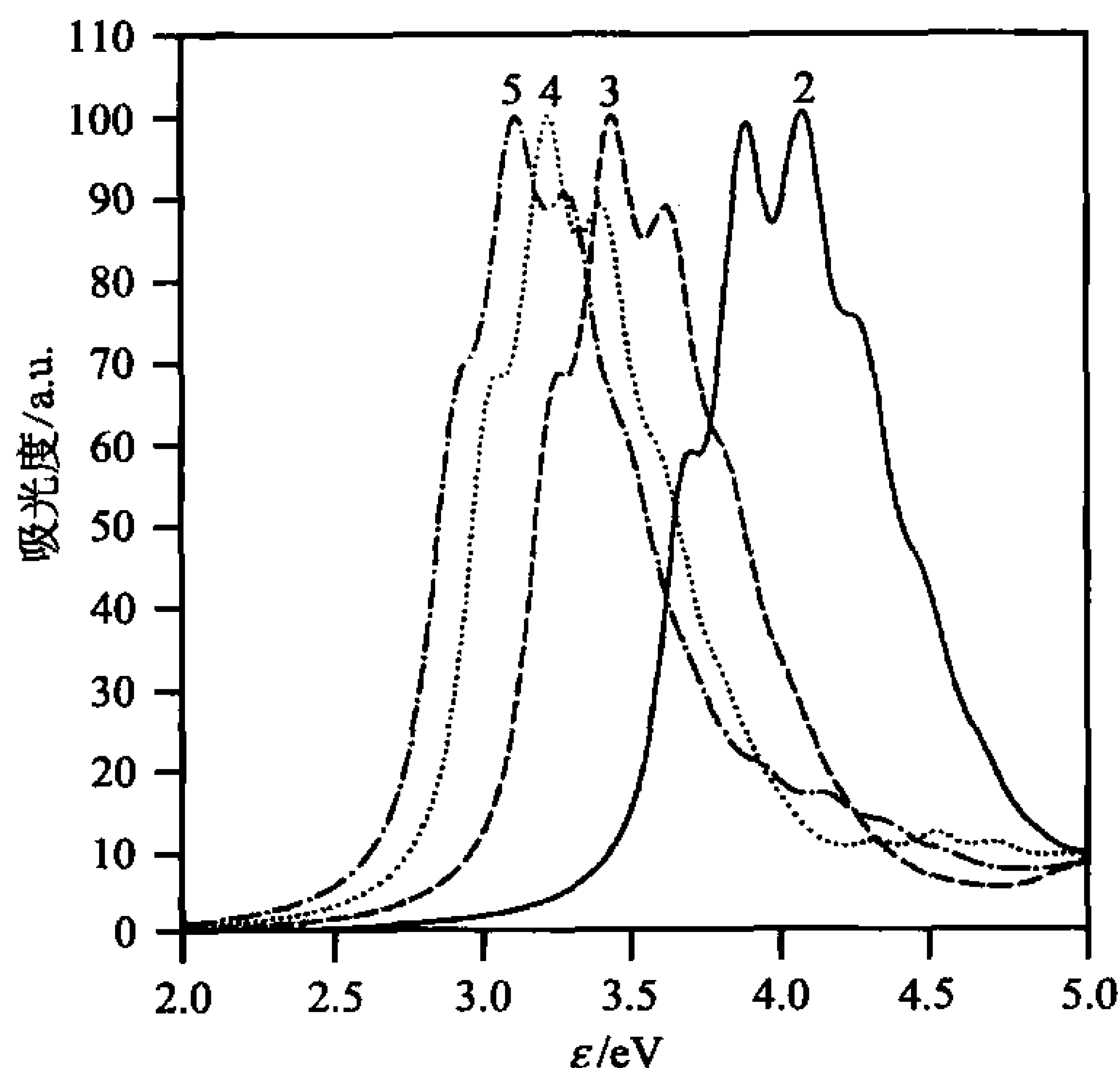


图 7.4 二环、三环、四环和五环的对苯撑乙烯齐聚物的吸收光谱。吸收峰随分子长度的增加而向低能位置移动[87]

图 7.4 中的吸收带可归因为最低

单电子激发，是通过在 HOMO 的电子跃迁到更高态完成的，也许有人会觉得应该是 LUMO，但事实不是这样的。如果第九个电子加到单体上，LUMO 确实会被占据；但是如果 HOMO 中的电子被激发了，这个轨道就成了空轨道而带正电荷，带正电荷的单体上有了库仑吸引力，库仑力的存在降低了激发能，因此降到了低能带，这样形成的态可以被认为是电子空穴对并称为**激子(exciton)**。这种变化的转变偶极距不为零时才具有光活性，一个必要条件是总自旋不变，因此，该激子的态必须是单态，记作 S_1。

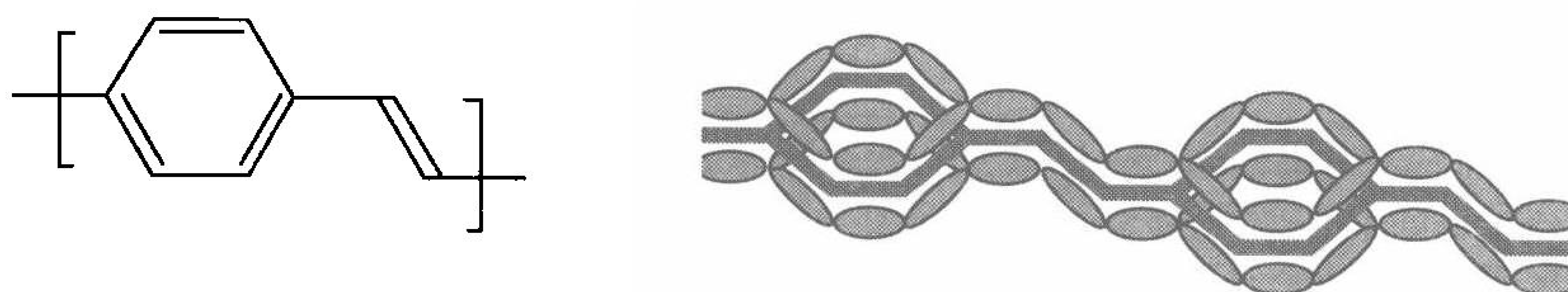


图 7.5 聚对苯撑乙烯的结构单元(左图)和一个单元中碳碳骨架上平面、下平面的 π 电子云(右图)(连接碳原子的线代表 σ 键)

光谱的精细结构取决于电子激发态和分子的骨架振动，电子和振动激发的必要条件是：电子往高能量轨道的跃迁要导致分子结构的改变，即化学键的键角和键长要有所改变。图 7.6 用两种可能的情况解释了这种耦合变化。**Franck-Condon 原理(Franck-Condon principle)**表明电子跃迁比构成分子骨架的原子核运动快得多，因此，电子跃迁发生在原子核的固定位置。图 7.6 左侧示意图中用垂直的箭头表示的跃迁是从处于电子基态 S_0 中的振动基态($n_v=0$)开始的，变量 X 表示矢量坐标。如果结构不受电子激发的影响，如左上图所示跃迁会自动诱发 S_1 的振动基态，吸收谱带结果如图右侧所示只有一个尖峰，但这种情况很少见。反过来，如果电子跃迁导致结构坐标 X 平衡值的移动，电子激发必须有一个相匹配的量子振动激发，这个过程可以用左下图解释，其中垂直箭头止于 S_1 轨道的 $n_v=1$ 处，在这种情况下仍然存在电子往更高或更低轨道跃迁的可能性，结果如右图所示，谱带中就出现了精细结构，实验上也观察到了同样的结果。

谱带随齐聚物相对分子质量的增加而红移是一种众所周知的普遍现象，单体对上的 π 电子间的连续相互作用使得整条分子链发生共轭，这种相互作用进一步稳定了所有的 π 电子，即降低了所有的能量轨道和 S_0 与 S_1 之间的能量差。这种相互作用的另一种结果是：如果某些单体吸收光子以后产生了一个激子，它不是固定不动的，而是要传导，过不了多久每个单体上出现激子的可能性是相同的。激子携带着能量，因此移动能量载体的激子无需对电子空穴对进行移动。能量的转移也可以通过相邻单体间同时发生的衰减-激发完成，跃迁速度就像 **Förster 机理(Förster mechanism)**描述的取决于相关波函数的重叠，遍及整个单体静态的激子

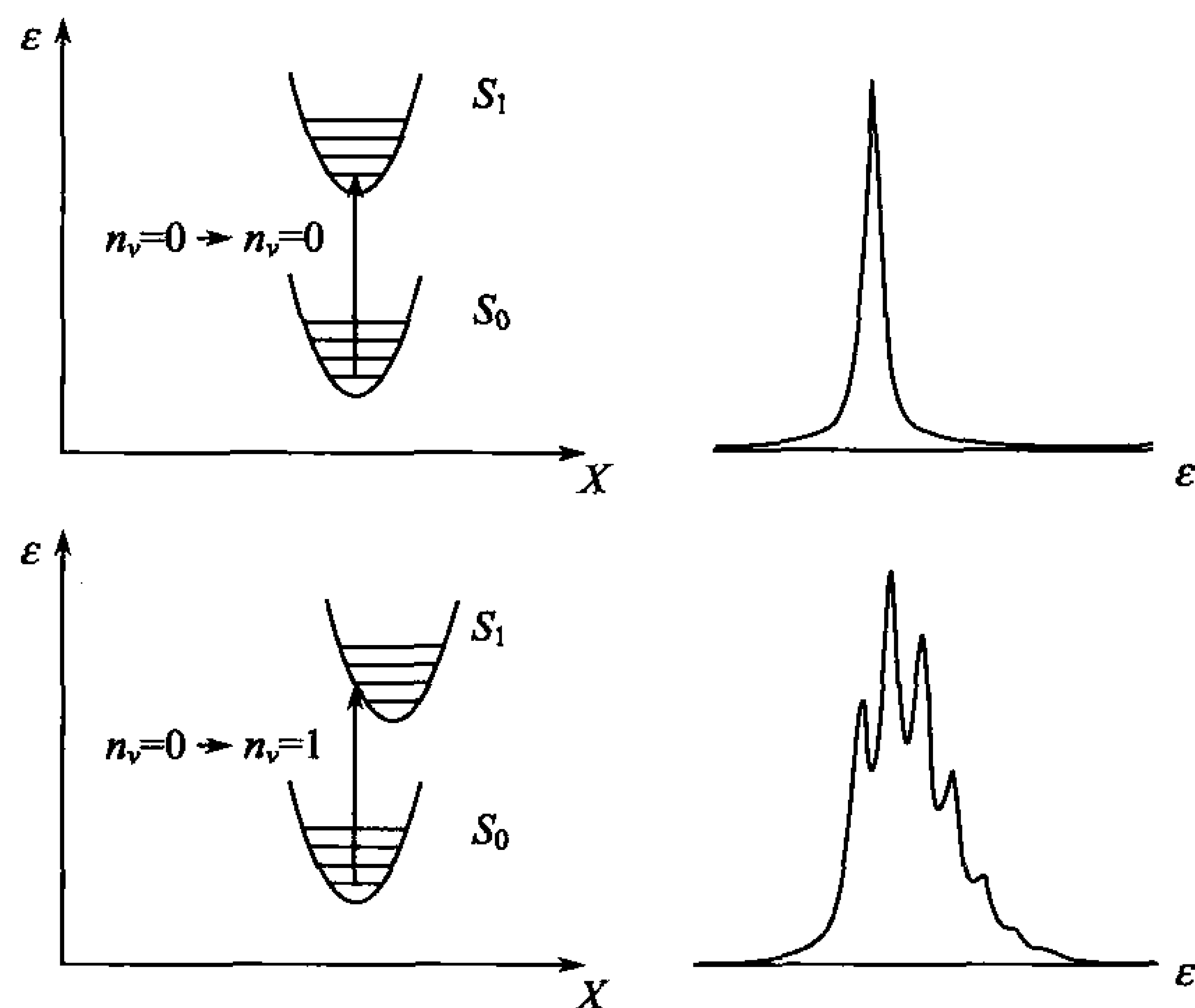


图 7.6 激子能带图：右上图为激发以后分子结构没有变化，右下图为激发以后分子结构发生变化，左图为分别应用 Franck-Condon 原理解释了光谱的不同之处，X 表示移动坐标

离位涉及激发电子和产生的空穴。不同材料中电子和空穴间的平均距离是不同的，共轭高分子中该平均距离大于单体的直径，一般是几个单体长度的数量级，激子是有机半导体激发光谱的特征。和其他许多格子单元相比，电子-空穴间的距离要大得多，这些结合对称为 **Mott-Wannier 激子(Mott-Wannier excitons)**。另一方面，分子晶体或离子固体中激子的电子和空穴间的距离小于一个分子的尺度，这些激子就是 **Frenkel 激子(Frenkel excitons)**。共轭齐聚物或高分子中的激子处于 Mott-Wannier 和 Frenkel 激子之间的中间位置。

高度有序的固体或大分子中的激子运动像波函数一样遵从量子力学动力学，在空间和时间上要求严格的相位关系，文献中称之为**激子耦合运动(coherent motion)**的运动模式会受到所有偏差的干扰。共轭高分子链总包含一些像缠结和扭曲一样的缺陷，这些缺陷打断了共轭，这种共轭一般可以达到 5～10 个重复单元，对像图 7.4 中所示的一系列齐聚物进行测试以后可以做出一个大概的估计，激子频率 ω 随单体数 n 的增加而发生的红移可以用下列方程计算：

$$\omega(n) = \omega_0 + \frac{\Delta\omega}{n} \tag{7.1}$$

利用式(7.1)和测得的高分子的激子频率可以计算共轭结构的单元数 n。共轭高分子是由晶区和非晶区组成的半结晶体系，在其结晶中通常含有大量缺陷，结果耦合运动模式只能发生在纳米级的有序结晶区，这种结构中仍然可能发生长程的能量转移，但需要通过一种更慢的**不连贯(incoherent)**的称之为**扩散漂移过程**

(**hopping process**)的激子运动才能完成。当谈到仅仅决定着过程的速率时，固态共轭高分子类似多种尺寸的**畴集**(**ensemble domains**)，包括从有序链段的有序组装到非晶区线团中的单个单体，畴的尺寸决定了激发能的大小，最大的畴具有最低的激发能。尽管激发能各不相同，激子也能在相邻畴之间完成漂移运动。最高跃迁速度是发生在具有相同激发能的畴之间的**共振跃迁**(**resonance transition**)，尽管跃迁速度比较低，但是低激发能的畴和高激发能的畴之间也可能发生跃迁。后者的跃迁必须有光子的产生或湮灭。当然，激子的运动时间是有限的，光子产生以后激子随时自动湮灭从而发光，另外，非辐射衰减是永远存在的。图 7.7 给出的实验结果反映了激子在**能量形貌**(**energy landscape**)下的扩散运动，该能量形貌与畴集的**态密度**(**density of states**)的分布宽度有关，图中的结果表明观察到的发光光谱在一定时间以后产生一个短脉冲。我们可以发现在时间相关的发光光谱中随着时间的增加光谱移向低能区，因此激子就有一种扩散到较低激发或能量衰减的畴中的趋势，这个过程可以用模型表示并且发生再次发光。

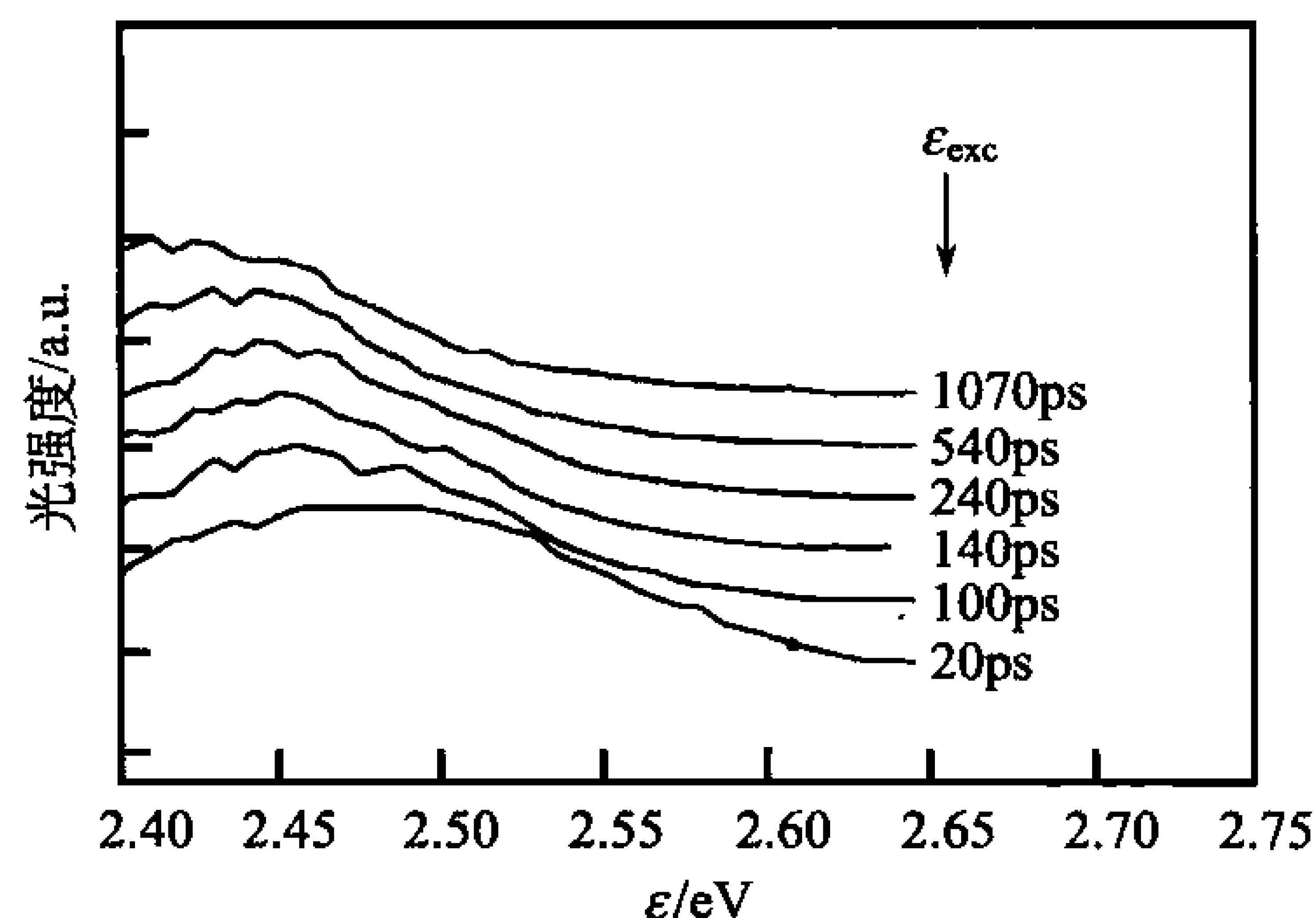


图 7.7　2.65eV 的脉冲激发以后聚对苯撑乙烯的荧光光谱随时间的变化(图中给出了等待时间)[88]

电子激发以后就会在 HOMO 轨道上产生空穴，激子是不带电荷的粒子，因此不会产生电流，电流的产生需要带有自由电荷的电子或空穴进行运动，在共轭高分子中确实如此，下列情况下会产生电流：

(1) 输入额外能量以后激子分离成自由电子和自由空穴；

(2) 吸收光子以后立即产生自由电子-自由空穴对，而不是产生激子；

(3) 自由电子或自由空穴来自电极掺杂物或注入物。

图 7.8 和图 7.9 中的实验是前两个过程的例子。

第一幅图是聚二乙炔(PdAc)的光谱-光导响应，样品在低电压作用下没有电流产生，从低频开始，当光子的能量达到 3eV 以后，开始产生电流，并且电流强度随光子能量的升高而增大。显然，如果光子吸收的能量高于该极值就会在样品中产生自由载体，因此在施加电压以后就会产生电流。如图所示，如果比较一下与频率相关的吸收就会发现一个有趣的现象，光子的吸收始于能量更低的 1.5eV，但是与光电流无关。图中的低频区只有激子产生，在 2.4eV 峰位的能量差是由于产生了一个激子，并且击发光电流是 0.6eV 左右，这样一来就很清楚了：它表明能量脱离激子，转移到了电子-空穴。

第二个例子是聚对苯撑乙烯，表明这种能量差别很小，实际上是不存在的，

击发吸收与击发光电流相等，现在对聚对苯撑乙烯产生这种特殊性能的原因还没有定论，也许在薄膜-电极界面这个特殊位置能够自动提供让激子脱离的额外能量。

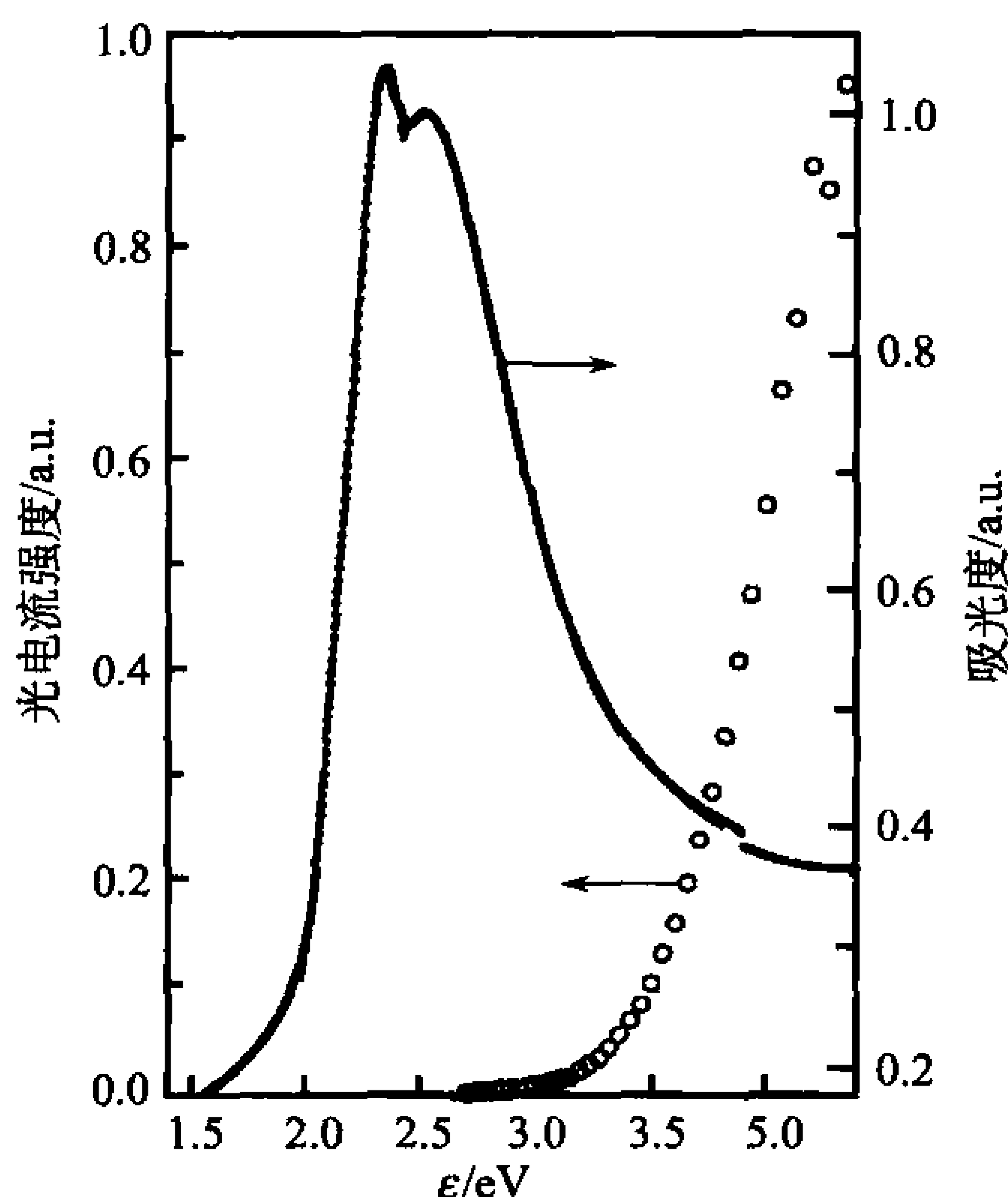


图 7.8 聚二乙炔的光导响应(圆圈)与吸收光谱(连线)的对比[89]

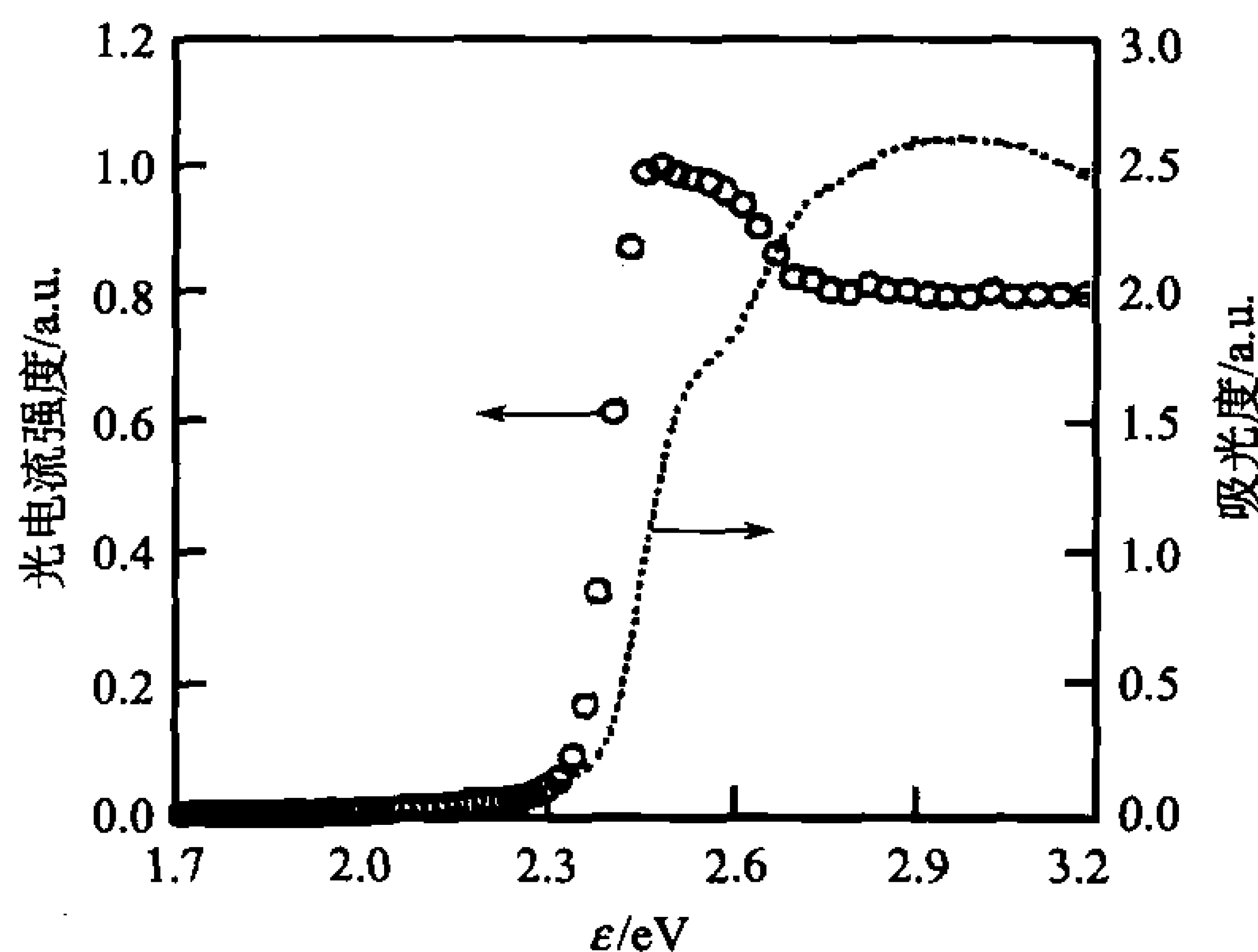


图 7.9 聚对苯撑乙烯的光导响应(圆圈)与吸收光谱(连线)的对比[90]

如前所述，电子跃迁到更高的能量轨道以后，通常会导致分子结构的改变，自由电子或空穴的移动也会导致结构上的响应：其链上的周围环境会被极化。这种极化会降低能量，理论计算表明能量的降低在 0.1eV 数量级，说明极化涉及一对单体。这种极化是局部的并且随电子或空穴一起运动，许多文献都强调这种效应，在进行处理的时候看作是被称为**极化子(polarons)**的带正电荷或负电荷的运动粒子而不是单纯自由电子或空穴的运动。

和激子、电子、空穴或极化子一样，它们都会引起共轭高分子中畴之间的漂移运动，每个畴在 LUMO 和 HOMO 轨道附近都会分别为电子和空穴提供非占据态的轨道，它们在畴内游离，其能量和激子一样与畴的尺寸有关，相关态密度分布的尾巴像一个影子陷阱能使电荷暂时固定。

图 7.10 再一次对能量进行总结，给出了所有讨论过的一个畴中的能量示意图，包括单电子轨道和多电子轨道，其中还包含一个额外特征。图的左侧给出了一个标记为 T_1 的多电子态，它表示一个和在全部自旋中量子数为 1 的与单重激子不同的一级**三重激子(triplet exciton)**。从基态 S_0 不能通过光吸收产生三重激子，因为变化的必要条件是要改变自旋方向；然而还有另外一种方式形成三重激子，即通过所谓的自由电子和自由空穴的耦合，它们可能通过电极注入或者单重激子的剥

离产生。三重激子不能通过发光自动衰减，严格来讲，仍然存在这种可能，但是这种可能性很低。正如下一部分将要讨论的三重激子降低了发光二极管的效率。

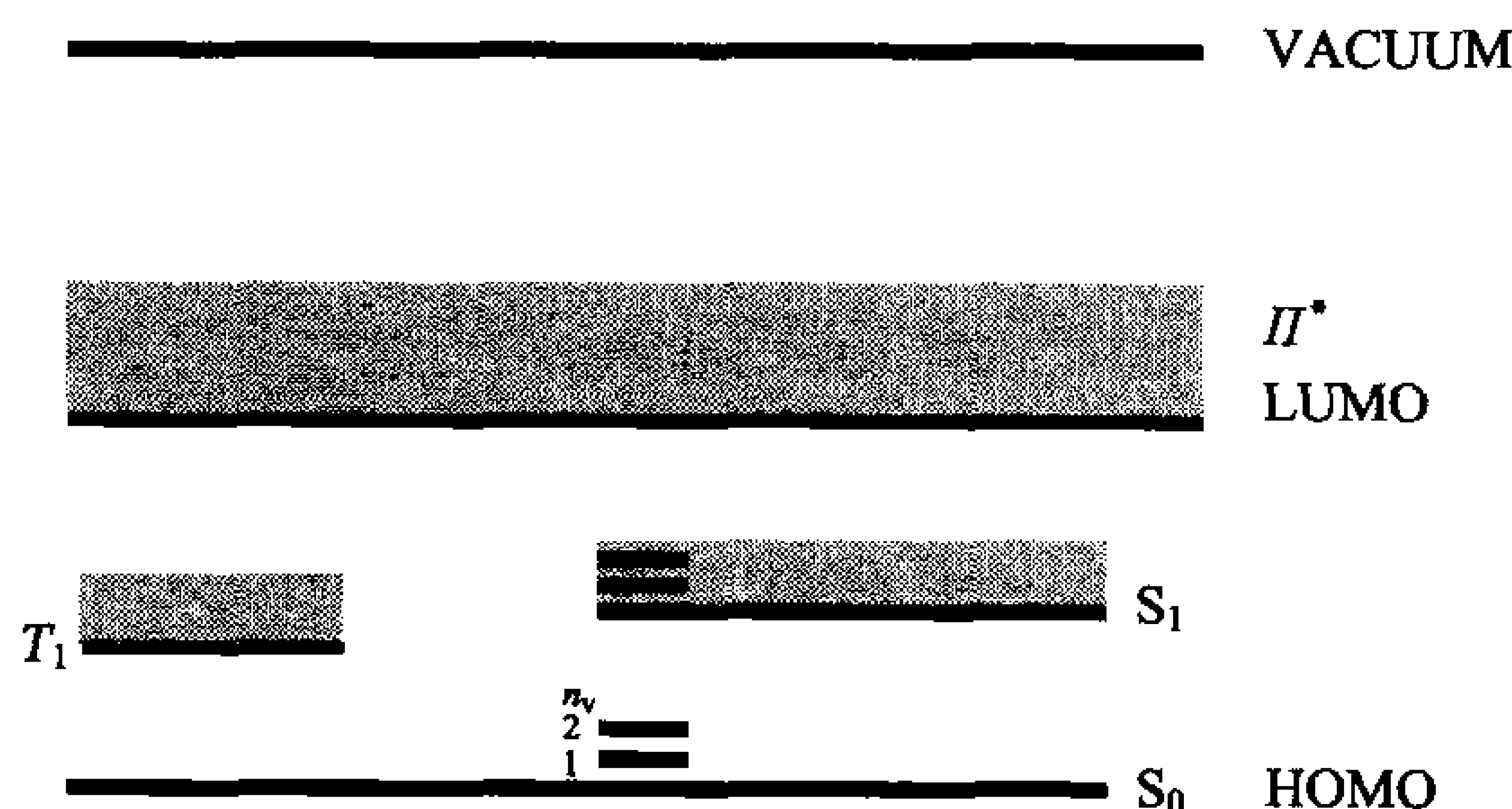


图 7.10　共轭高分子有序畴中一个 π 电子激发后产生的单电子轨道和多电子轨道状态。激发前电子处于基态 S_0 占据 HOMO 轨道，S_1 表示处于振动能带较低能级的第一级单重激子，激子的产生通常伴随振动激发，n_v 为振动量子数，T_1 表示处于振动能带较低能级的第一级三重激子，LUMO 轨道占据具有非键电子 Π^* 能带中能量较低的一侧，具有消失动力学能量的电子占据的空轨道不在样品内

7.1.2　电致发光

在这一章的引言部分介绍了一个由高分子膜(PPhV)和表面两个不同电极(ITO 和 Ca)构成的发光二极管(图 7.1)，接着，图 7.2 表明在高于临界电压以后电路中的电流与发光是同时产生的。图 7.11 是发光光谱，图中标记为 EL 的曲线表明该光谱具有宽能带和精细结构，该能带归因于振动变宽的激子湮灭，图中还包含聚对苯撑乙烯通过能量高于 2.6eV 的光子激发以后的发光光谱(PL)。EL 和 PL 这两个发射能带实际上是相同的，因此无论是电激发还是光激发都产生相同的激子然后在发光以后湮灭。图中还给出了聚对苯撑乙烯的光吸收谱，吸收谱始于激子的频率并且在 2.4eV 处有一个强增加，这里光子需要的能量是把电子从 HOMO 轨道激发到 LUMO 轨道从而产生一个自由电子和一个自由空穴。

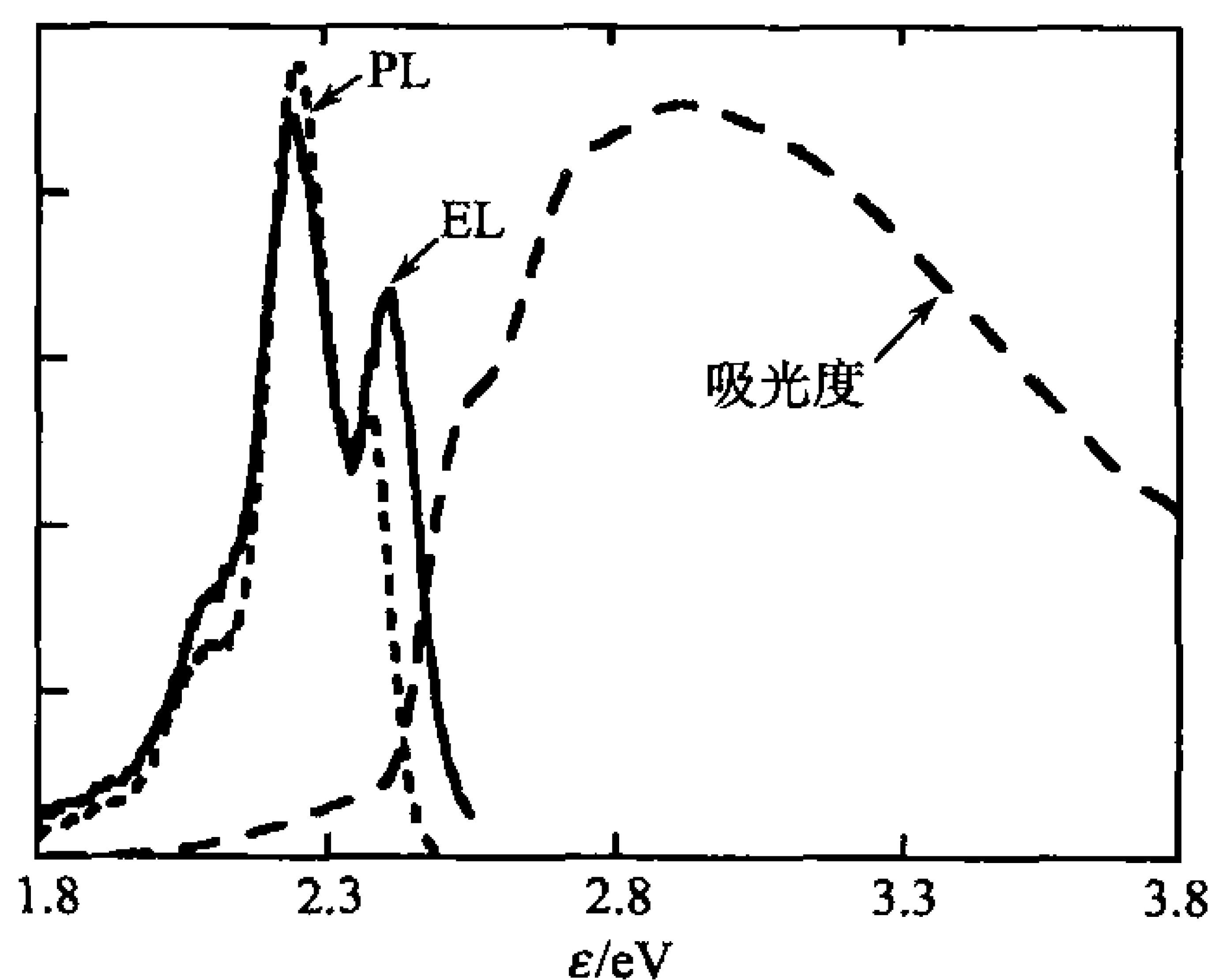


图 7.11　聚对苯撑乙烯电激发(EL)和光激发(PL)的发光光谱以及吸收光谱[91]

关于高分子 LED 功能的讨论可以基于图 7.12 中的能级图，图中 LED 的条件是有一个外加电压。高分子 LED 由两个不同的电极构成，其中一个是具有高功函数[必须提供能量把电子从**费米能级(Fermi level)**转移到真空能级]的 ITO 和另一个具有低功函数的钙，当电极附着在高分子膜上以后在界面处自动形成**双电层(electrical double layers)**(这种情况通常在两种不同导电材料相互接触的界面处)，在金属一侧的电层很薄，在高分子薄膜表面的相反电荷的损耗层有些扩展，其结果是在金属-高分子界面的静电势 V 的步幅都升高，在初始的热平衡态(在施加外电压以前就已经建立的平衡态)该步幅就有一定值，电子的化学势[此时包括静电贡献$(-e)V$]在三种材料中是相等的。外加电压导致与**无电流(current-free)**平衡态的偏离，电流开始产生，在高分子薄膜内的静电势开始衰减，静电势的衰减决定了电场的大小：

$$E = -\frac{dV}{dx} \tag{7.2}$$

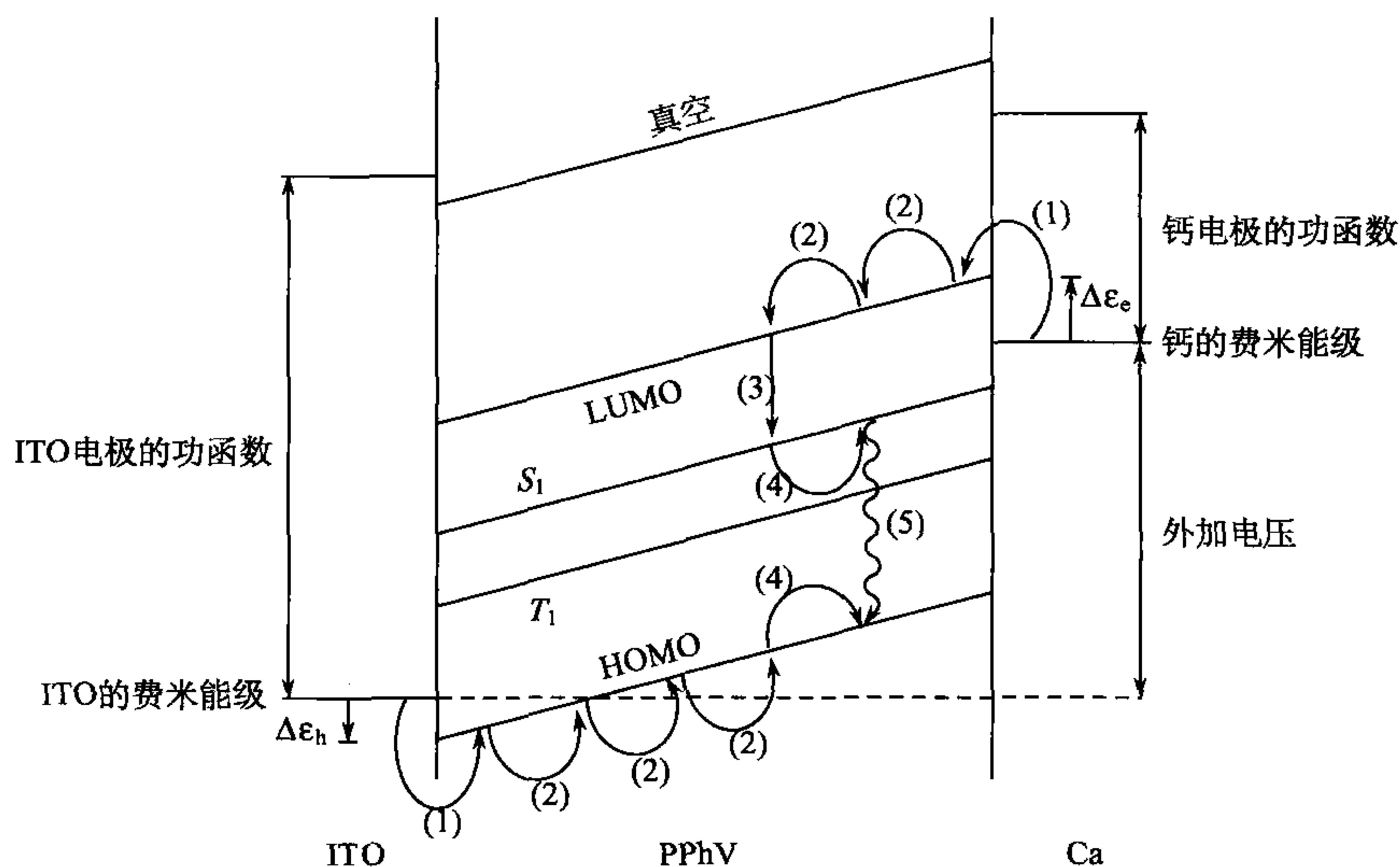


图 7.12　阴阳极间不同电压下 ITO/PPhV/Ca LED 的能级图，两电极的功函数以及注入电子和空穴的能垒 $\Delta\varepsilon_e$ 和 $\Delta\varepsilon_h$

电流密度 j 为

$$j = \sigma_{el} E \tag{7.3}$$

σ_{el}表示电导率，所有半导体的 σ_{el} 可以表示为

$$\sigma_{el} = ec_e v_{el,e} + ec_h v_{el,h} \tag{7.4}$$

c_e或 c_h 分别表示电子和空穴的数密度；变量 v_{el} 表示**电子迁移率(electric**

mobilities），它是带电荷粒子的平均速度与所加电场的比值：

$$v_{el} = \frac{|\bar{u}|}{E} \tag{7.5}$$

与无机半导体相比，共轭高分子的电子迁移率一般比较低。

在外加电压激活的 LED 中，电子从阴极变成高分子膜中的 LUMO 轨道上的自由移动电子，同时在阳极产生空穴，这些电子进入到 HOMO 轨道。这个过程需要克服的能垒的高度分别为 $\Delta\varepsilon_h$ 和 $\Delta\varepsilon_e$，前进过程用弯曲箭头(1)表示，显然，既定条件下如果两个电极的功函数差别很大，阴极和阳极就不能互换，这样能垒就高，产生的电流也低。这种装置具有整流功能，是一个二极管；如弯曲箭头(2)所示高分子层内的电子和空穴在电场作用下通过飘移过程从一个畴运动到另一个畴；有时电子和空穴同时到达同一地点，这样在结合能迁移到格子的过程中(3)就产生了激子；激子在畴与畴之间也有扩散运动(4)，由于激子是中性的，所以它的运动没有方向；有的时候在发射光子时激子自动湮灭(5)。

聚对苯撑乙烯和其他共轭高分子中的电子和空穴具有不平衡性，电子的进入能垒比较高、流动性比较差，这样就导致电子在阴极的累积，结果就是发射区也移到阴极附近；金属表面附近的激子以非辐射的方式更快地湮灭，发光效率降低，为了避免这种负效应，现代 LED 一般由两个有机层构成，一层优先输运电子(ETL)，另一层是共轭高分子，优先输运空穴(HTL)。在 ITO-HTL-ETL-Ca LED 中发射区向 HTL-ETL 的界面中央移动，并且非辐射衰减的速率降低。

在一个畴内如果电子和空穴耦合，就形成单重态激子(S_1)或三重激子(T_1)。三重激子具有三种独立的态，在 z 方向上的自旋组成中分别对应量子数 $S_z=1$、0、-1，然而其中只有一种状态属于单重激子，三重激子的形成速率是单重激子的三倍。这些可以通过光谱方法在 LED 中观察到，三重激子的特征吸收带与从 T_1 到更高能级的三重态跃迁相关，图 7.13 给出了聚苯撑乙烯的这种特征谱带。实验结果表明有自由电子和自由空穴存在的时候通常能形成三重态激子，可能是由外加电流的引发或者由具有足够高能量的光子的光激发才产生了三重激子。

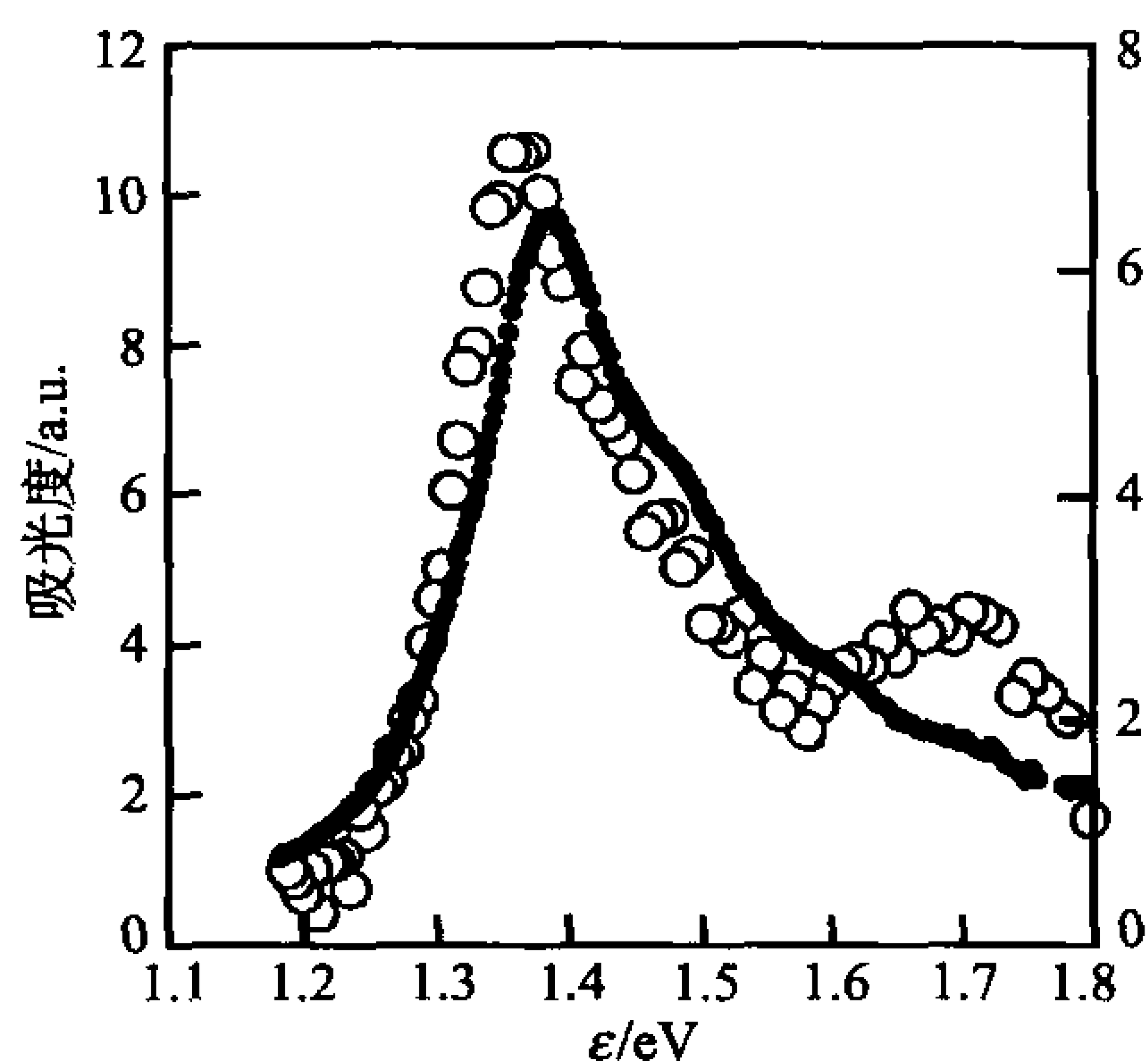


图 7.13　聚对苯撑乙烯电激发(圆圈)和光激发(实心点)后三重激子的吸收光谱(测试在 20K 下进行)[92]

如前所述，三重激子不利于高分子 LED，他们对装置的发光信号没有任何贡献，反而降低发光效率。考虑所有相关因素以后，高分子 LED 电致发光效率 γ_{EL} 可

以通过下述方程描述：

$$\gamma_{EL} = \phi_{opt} p_{ex} \phi_S p_{pl} \tag{7.6}$$

p_{ex}给出了一个电子和一个空穴从外加电流进入有机层形成一个激子的概率，ϕ_S 是单重态激子的分数，p_{pl}表示发光的量子产额，由于**淬灭点(quenching sites)**的存在而发生非辐射衰减产生激子，所以 p_{pl}不是整数。高分子 LED 是多层结构，它的光学性质要受到反射、折射和衍射现象的影响，这些影响因素用第四个参数 ϕ_{opt}表示，与外部耦合一起考虑可以得到前表面发射的光子分数。

高分子 LED 的发光颜色取决于激发能量，该能量随化学取代基团和共轭长度的变化而变化。共轭范围可以通过在主链中引入共聚单元而加以控制，另一种方法是把共轭高分子与普通高分子共混。图 7.14 中的梯形高分子聚苯撑(PPh)与聚苯乙烯(PS)共混的结果就是这样的一个例子，含 30%共轭高分子的混合物的发射光谱是宽分布(a)，降低共轭高分子的含量谱线变窄(b)，共轭高分子的含量为 1%时可以在蓝光区观测到尖锐的强发射光谱(c)。

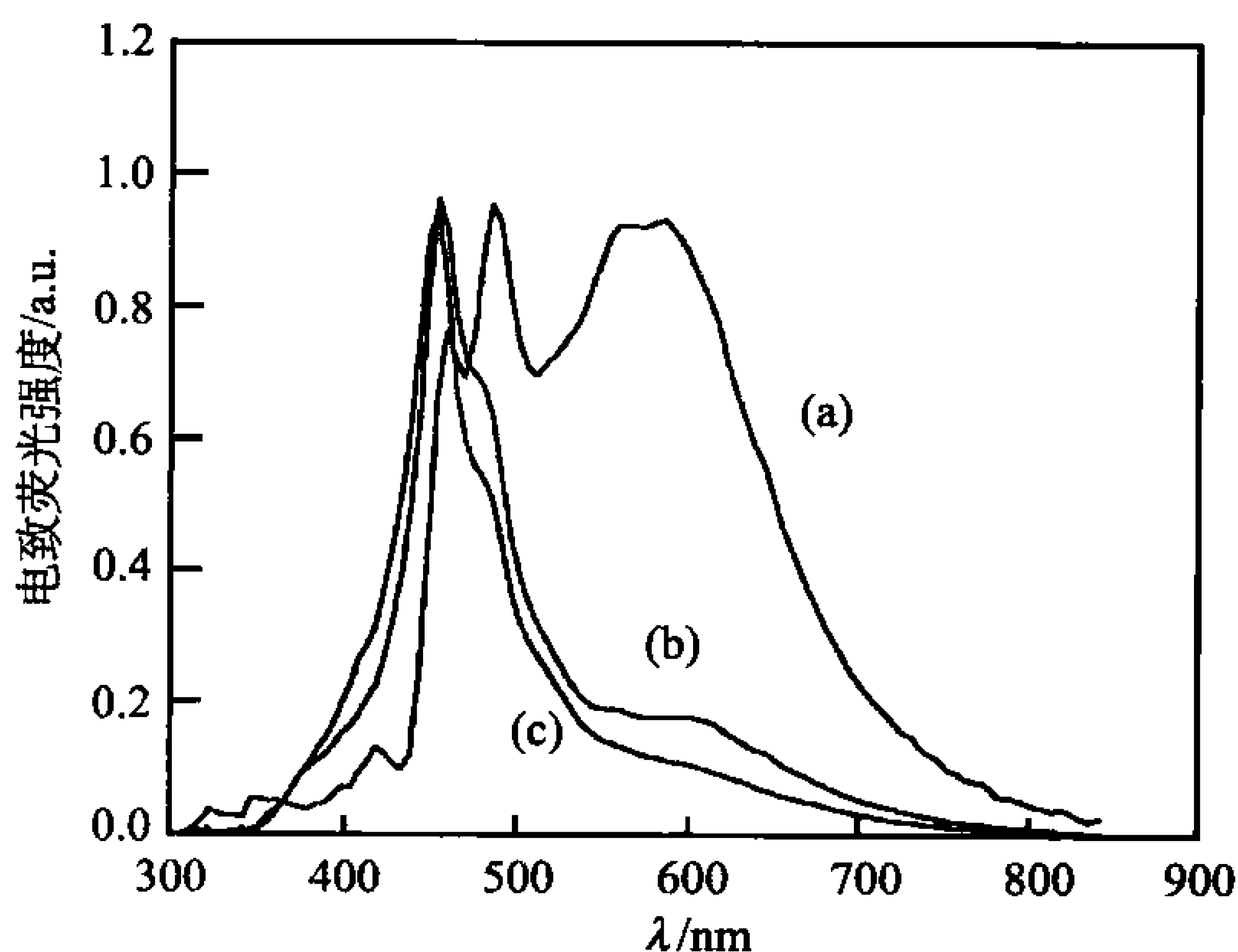


图 7.14　梯形聚对苯撑乙烯与聚苯乙烯共混以后的电致发光光谱
(PPhV 的含量分别为 a:30%，b:10%，c:1%)[93]

7.2　掺杂效应

7.2.1　电导率

在讨论聚乙炔(PAc)的电导率的时候，本章引言中的图 7.3 描述过**掺杂(doping)**碘以后的效应。和所有共轭高分子一样，聚乙炔也是一种半导体，掺杂以后其电导率在 10^4到 $10^5\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$之间，可以与金属媲美。半导体的“掺杂”意味着在样品中加入氧化剂或还原剂，对于共轭高分子来说就是把样品暴露在相关气体

中或者放置在相关液体中。氧化性原子或分子从周围环境得到电子，在共轭高分子中首先就是 HOMO 轨道上的 π 电子，氧化剂是**电子受体(electron acceptors)**，这样就产生了空穴即正电荷的载体。还原剂提供额外的电子，其功能是**电子给体(electron donators)**，这些电子占据 LUMO 轨道及附近能级。通过这种方式提供电子或者空穴使得自由电荷的数量迅速增加，如图 7.3 所示聚乙炔的电导率的增加是惊人的。聚乙炔并不是特例，所有共轭高分子的掺杂都会导致电导率上类似的巨大变化。

高导电状态下掺杂原子或分子的浓度通常与单体数密度成比例，掺杂剂溶入样品以后，掺杂原子可能首先进入非晶区，但也可能进入晶区，图 7.15 中的结果表明上述现象是可以发生的。在用 Na 和 Cs 掺杂聚对苯撑乙烯的过程中，用 X 射线进行检测发现有的布拉格反射消失了，同时出现了新的反射，显然，由于掺杂原子占据了正常格子的位置而产生了新的结构。

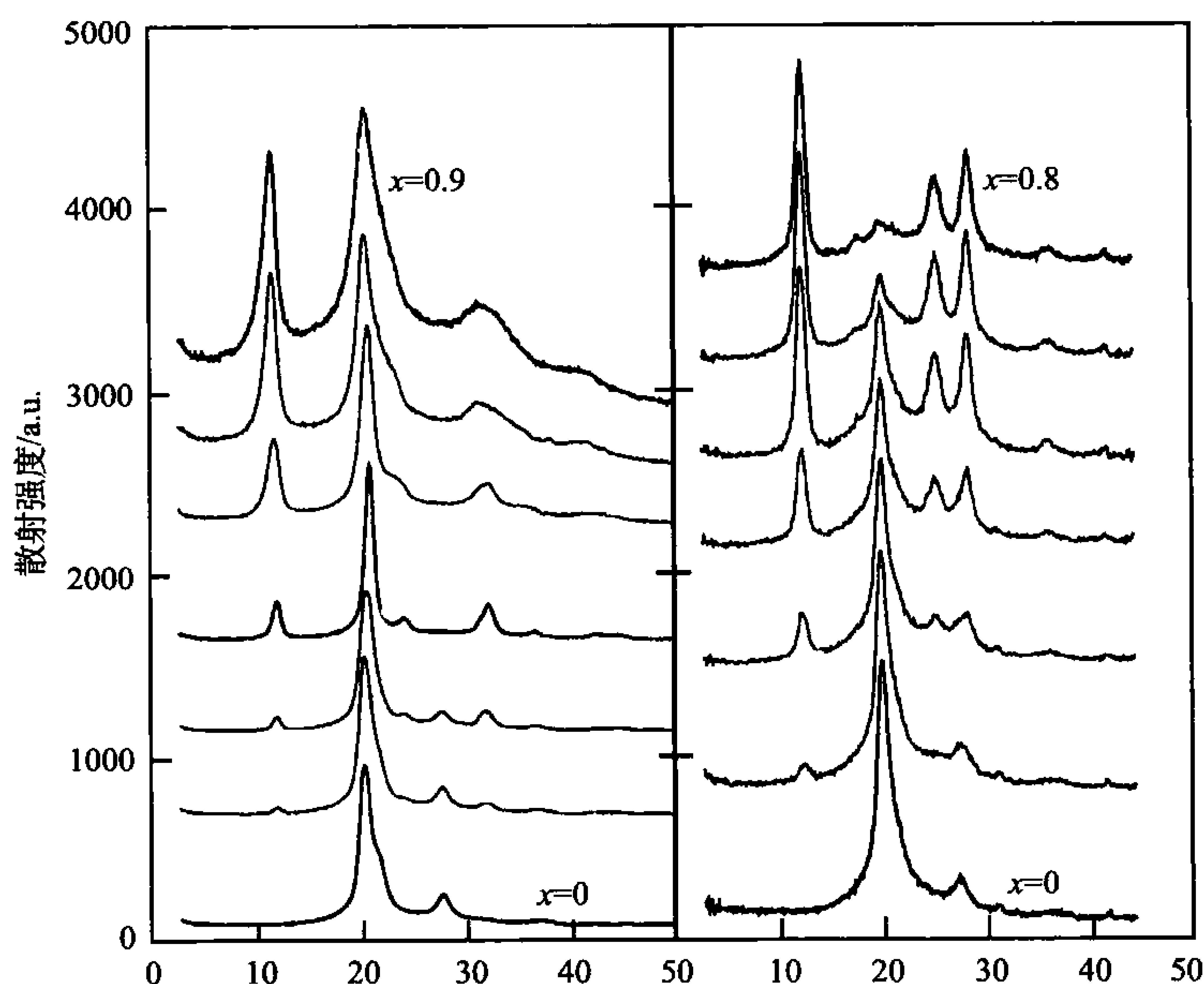


图 7.15 聚对苯撑乙烯用钠 Na(左图)和铯 Cs(右图)蒸气掺杂的过程：图中的结果为在不同蒸气中曝光不同时间以后的 X 射线散射图样(最终掺杂浓度分别为每个单体 0.9 和 0.8 个掺杂原子)，散射曲线表明结晶结构与嵌入的掺杂原子有关[94]

图 7.16 给出了聚乙炔用不同含量的碘掺杂以后的电导率随温度的变化。室温下测得的碘含量最高的样品电导率和金属的差不多。值得注意的是：即使室温下的电导率与金属的具有可比性，但是两者的电导率在温度依赖性上明显不同。金属的电导率总是随温度的升高而降低，图中的结果表明掺杂共轭高分子的电导

率随温度的变化正好相反，这也是所有掺杂共轭高分子的共性，即电导率的正温度系数。许多掺杂共轭高分子的导电性在温度接近零的时候就消失了，和金属在此温度下达到最大值完全相反。这种现象的本质区别主要是电荷的运动机理不同，金属中有自由运动的**弹道(ballistic)**电子，它们的散射有时对格子造成微扰，在连续两次散射之间电荷载体会被电场加速；与金属机理完全不同，掺杂共轭高分子中的电荷载体由畴与畴之间的**飘移运动(hopping motion)**控制，晶区中的最大的畴尺寸达到几十纳米，非晶区中的畴比较小，只有几纳米。畴内的量子力学运动比畴与畴之间的飘移运动要快得多，以至于从时间的角度考虑可以忽略，畴内的跃迁必须有活性，这个过程需要热能，因此降温以后跃迁速率和电导率都会下降。

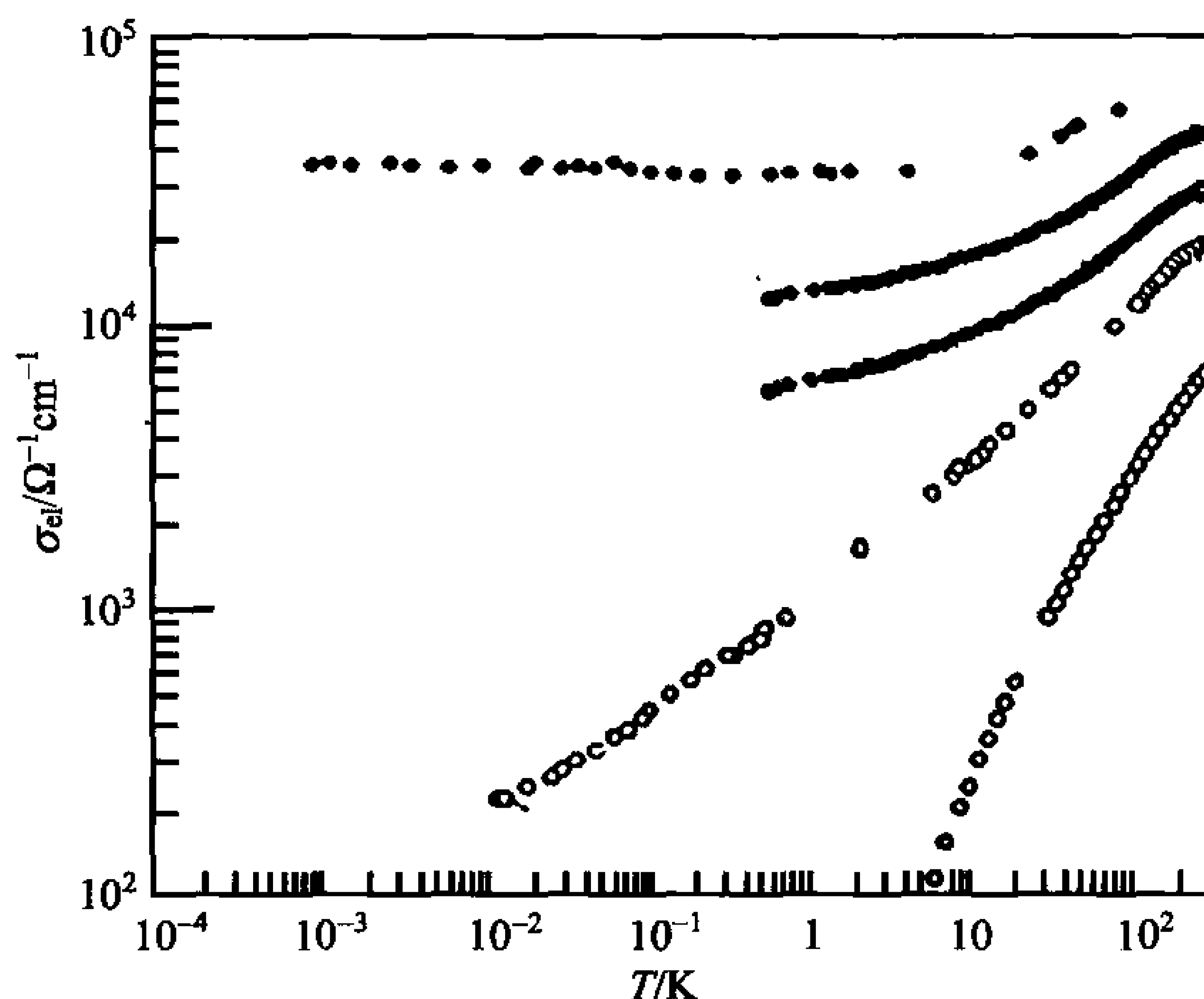


图 7.16　聚乙炔样品用不同含量的碘掺杂以后电导率随温度的变化
(电导率随碘含量的增加而升高)[95]

电导率独立于运动机理，可以用式(7.4)描述为

$$\sigma_{el} = ec_e v_{el,e} + ec_h v_{el,h}$$

对于由掺杂剂的量决定的既定电子密度 c_e 和空穴密度 c_h 来说，温度依赖的 $\sigma_{el}(T)$ 仅反映温度依赖的电子流动性 $v_{el,e}$ 和 $v_{el,h}$，对各种漂移距离下的漂移运动的理论预测，即温度依赖的流动性或者电导率可以通过下列方程给出：

$$\sigma_{el} \propto \exp -\left(\frac{T_A}{T}\right)^{1/4} \tag{7.7}$$

这种依赖性确实在实验中发现过。图 7.17 给出了 PF_6 掺杂聚吡咯(PPy)的温度依赖的**电阻率(resistivity)**σ_{el}^{-1}，图中如方程(7.7)描述的用 $\ln\sigma_{el}^{-1}$ 对 $T^{-1/4}$ 作图，得到的直线说明与理论吻合，加入更多的掺杂剂以后电阻率和活化温度 T_A 都降低。

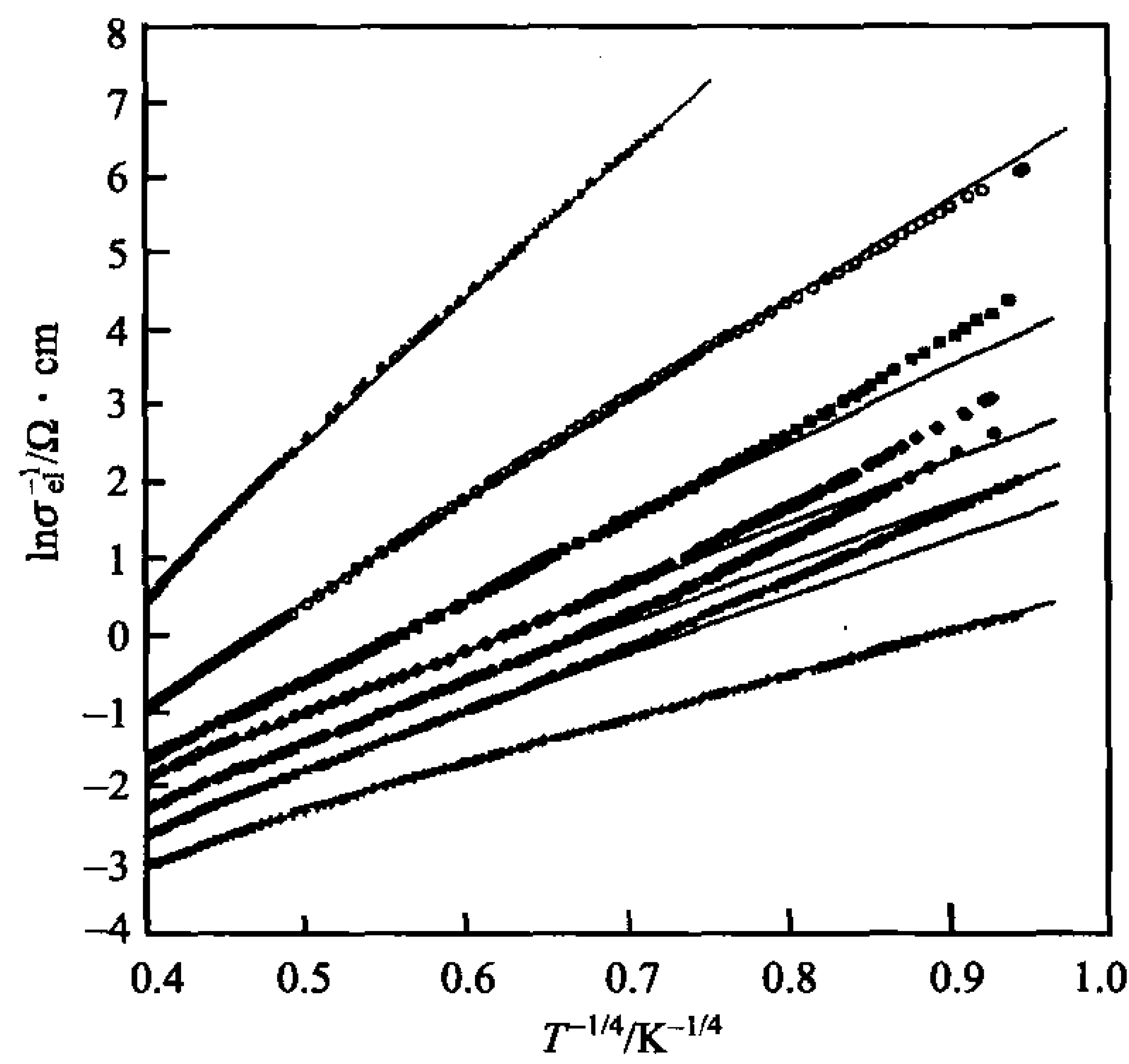


图 7.17　聚吡咯样品中掺杂的 PF_6 含量(最下面的曲线为 PF_6 含量最高的结果)逐渐增加：温度依赖的电阻率(resistivity)σ_{el}^{-1} 表明电荷的漂移运动[96]

尽管这是这类材料的典型导电行为，人们在高含量掺杂剂的情况下发现其性质和金属类似，图 7.18 的结果表明，在最低温度和最高含量掺杂剂掺杂的聚苯胺(PAn)的电导率几乎是常数，显然，其电子运动不再具备活性特征，根据文献中的解释，其中的电荷运动是通过不需要热激活的隧道效应完成。

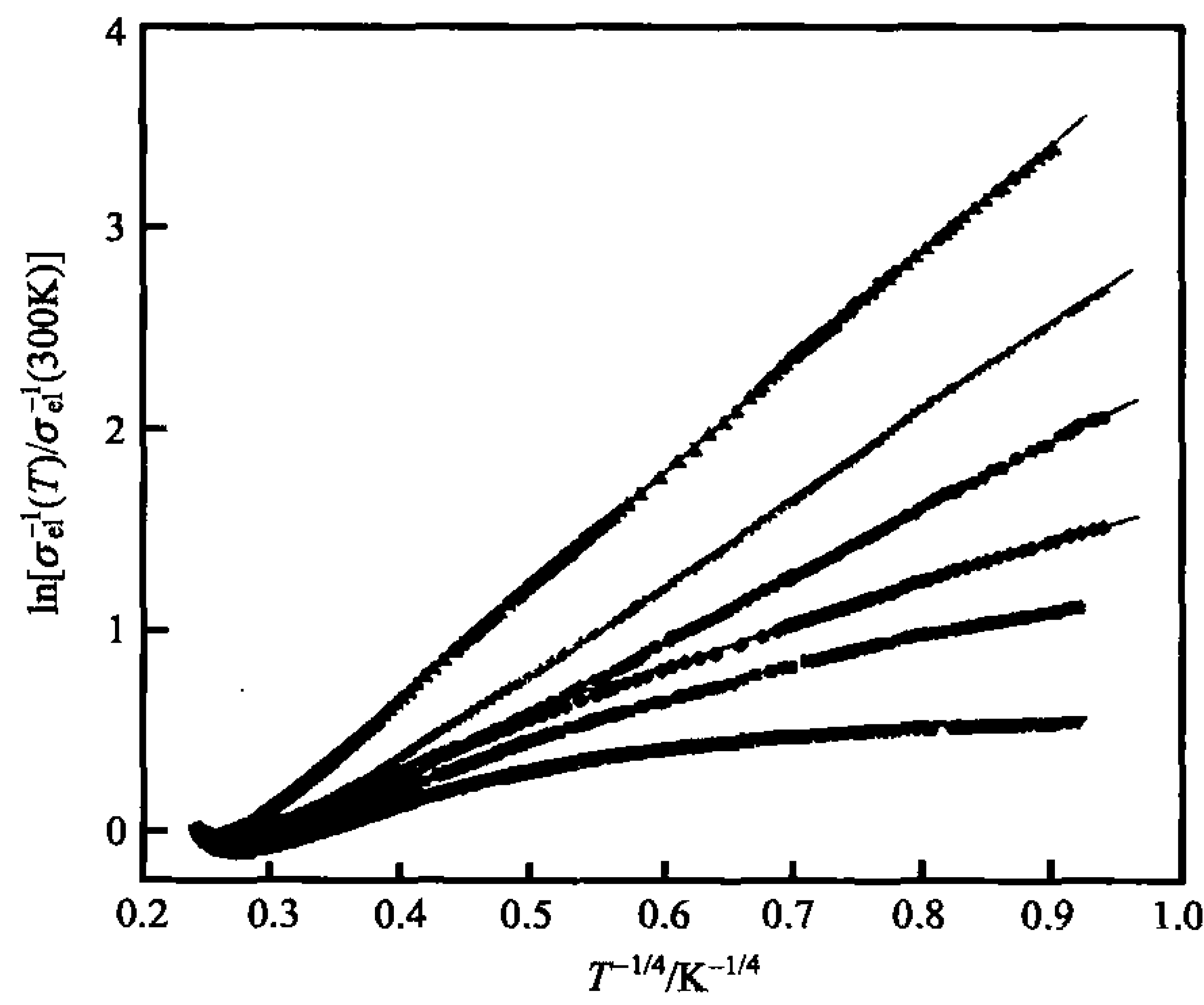


图 7.18　聚苯胺样品中掺杂的甲酚含量逐渐增加：温度依赖电阻率的变化说明电荷从漂移运动转变成准金属的运输模式[96]

和所有半晶高分子一样，共轭高分子在拉伸以后也会发生取向。图 7.19 中的结果表明取向样品中的电导率是各向异性的，拉伸方向的电导率比垂直于该方向的电导率要大得多。这种行为在预料之内，由于共轭高分子样品中的有序区沿分子链方向更长，所以通过一定距离的跳跃就更少了，沿分子链方向相邻两点间这种跳跃要跨过的障碍可能也会减少。

施加外压能缩短单体间的距离，这样也会提高畴内的跳跃速率，可以预测这种情况下也会提高电导率，图 7.20 中的结果证实了这一点。

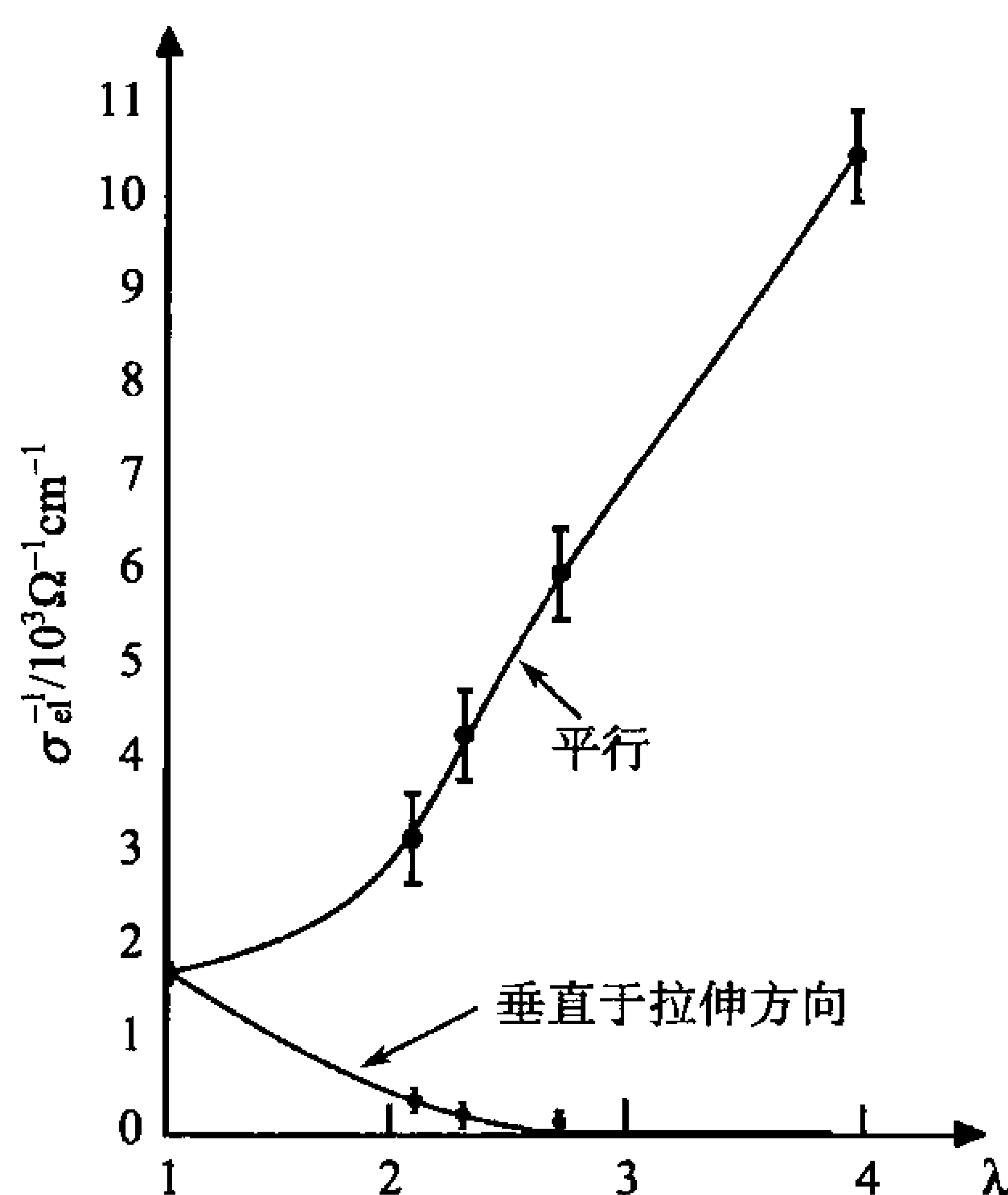


图 7.19　因拉伸而取向的聚乙炔：电导率的各向异性随伸长率 $\lambda=L/L_0$ 的增加而增加[97]

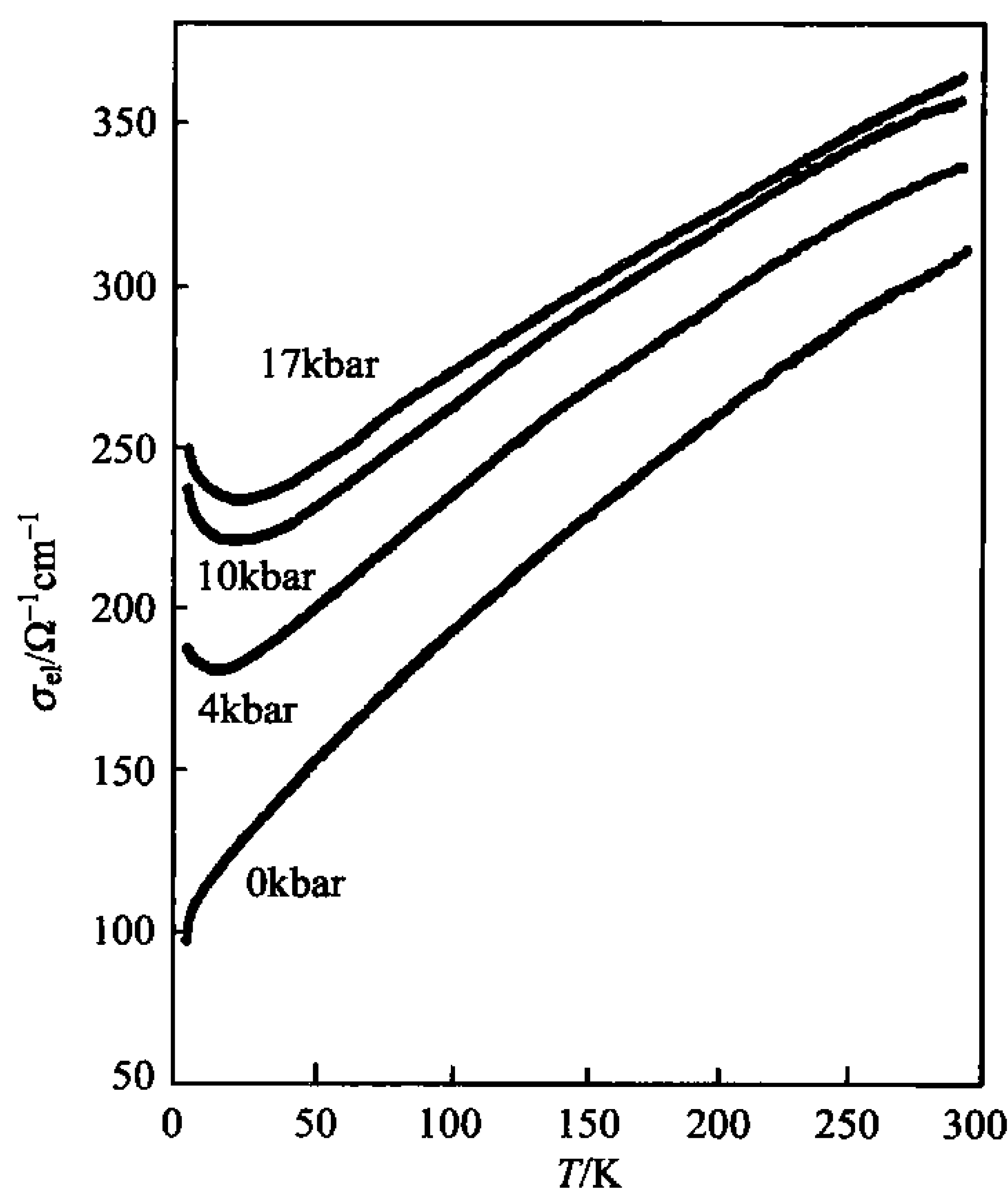


图 7.20　PF_6 掺杂聚吡咯：温度依赖的电导率随施加压力的变化[98]

7.2.2　磁性和反射率

金属的导带上存在一个连续分布的能量轨道，占据这些轨道的电子的能量等于费米能量 ε_F。尽管波函数受到特殊限制，但是在共轭高分子的每一个有序畴中都可以发现类似现象。由准连续序列态构成的 Π^* 能带始于 LUMO 轨道并且能被掺杂剂提供的电子占据，Π^* 能带的填充程度取决于掺杂剂的含量。电子的自旋引起磁距 μ_B 而称之为**玻尔磁子(Bohr magneton)**，因此可以预测材料具有顺磁性，然而，金属的顺磁性却是特例。金属的特殊磁性特性归因于其电子轨道被占据两次，即由自旋加速电子和自旋减慢电子占据，施加磁场以后电子自旋不能重新改变方向，如果能改变方向，必须同时改变轨道。图 7.21 解释了这种情形和磁场作用下金属电子的响应，图中左侧和右侧同时给出了相应自旋平行于磁场方向和反平

行于磁场方向的能量轨道密度 $D(\varepsilon)$和镜像。在没有磁场的情况下，这两部分在 ε_F 处填充到费米表面；如果施加磁场强度 B，所有平行于磁场自旋的能量增加 $\mu_B B$，同时反平行于磁场自旋的能量减少相同的量。第一个实例中，得到了图 7.21 中间的情况，这并不对应新平衡态，因为自旋系统可以通过重新分配到图中右侧的情形而得到能量，正如许多固体物理的教科书所言，这种重新分配导致磁化：

$$M = 2\mu_B \frac{3c_e}{4\varepsilon_F}\mu_B B = \mu_0 c_e \frac{3\mu_B^2}{2\varepsilon_F}\frac{B}{\mu_0} \tag{7.8}$$

因此，与温度无关的磁化率为

$$\chi_m = \mu_0 c_e \frac{3\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \tag{7.9}$$

这就是**泡利顺磁性(Pauli paramagnetism)**。从高度掺杂的共轭高分子畴中的能量角度看，其中提供的额外电子填充到 Π^* 能带的情形可以用图 7.21 中的左侧图来进行描述，实验观测证实这种情况下还存在泡利顺磁性。图 7.22 给出了掺杂剂含量不同的聚乙炔的磁性，掺杂剂含量最高的聚乙炔的磁化率不受温度变化的影响，具有泡利顺磁性的特征，掺杂剂含量低或不含掺杂剂的聚乙炔的磁性就不同了，这说明变成了孤立的电子自旋，原子团一体的许多顺磁的有机或无机材料中都可以发现孤立的电子自旋，他们在外场作用下进行简单重新定位，这样，磁化率就变得与温度有关了，并且遵循**居里定律(Curie law)**：

$$\chi_m = \mu_0 c_e \frac{\mu_B^2}{kT} \tag{7.10}$$

显然，在无掺杂或低掺杂的共轭高分子中以孤立自旋为主。

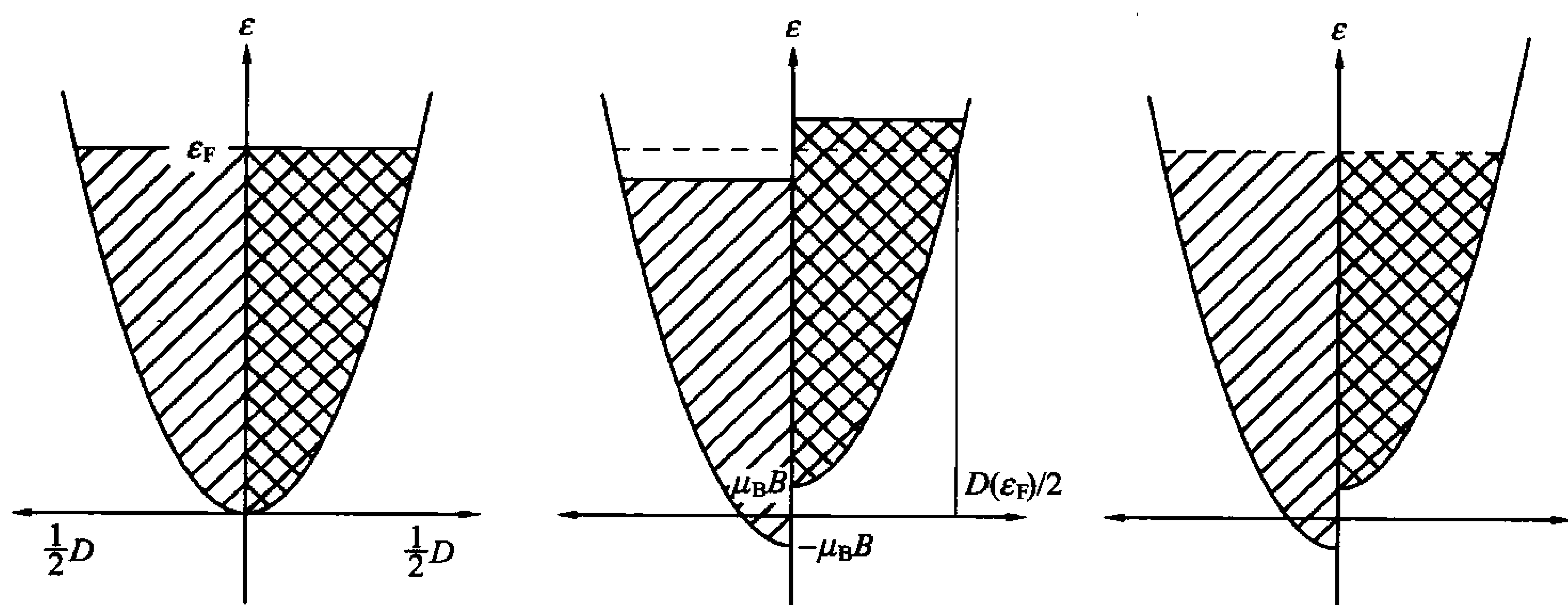


图 7.21　低温下金属电子的顺磁性。

左图：在无外场时的起始点，对两种自旋取向的占据能量轨道分别进行阐述；D 是状态密度，并且 $D\sim(\varepsilon-\varepsilon_F)^{1/2}$；中间图：磁场中能量的变化。右图：通过统一费米表面的重新分布和构建降低了能量

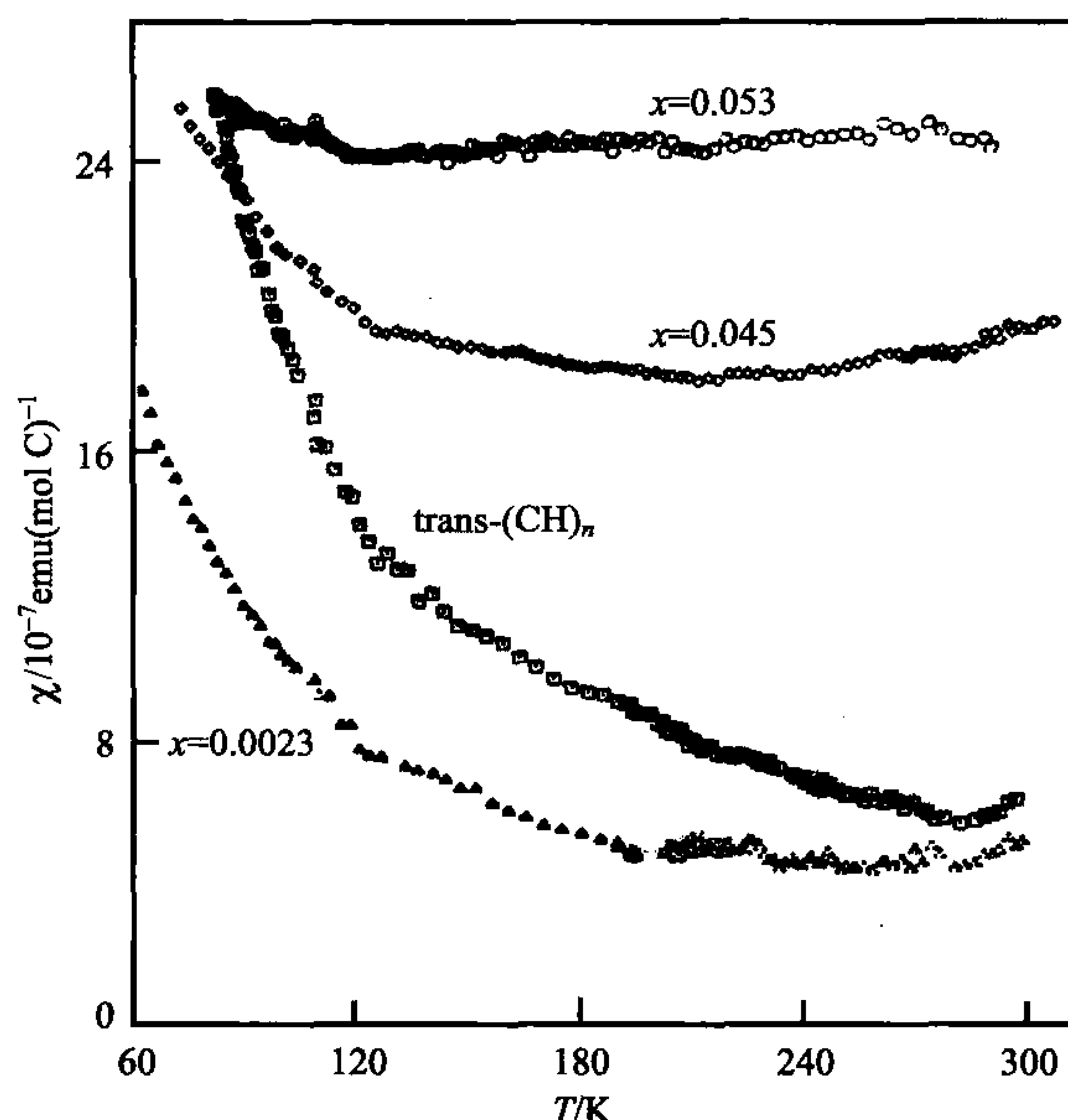


图 7.22　用不同含量 x 的碘掺杂聚乙炔：样品中电子自旋磁化率的温度依赖性[99]

金属的另一个特性是对光的全反射，金属反射频率甚至低于位于紫外区的临界频率的所有电磁辐射，这个临界频率叫做**等离子频率**(**plasma frequency**) ω_{pl}，它与正电荷格子上的电子等离子体最低频率的基本振动有关。如果等离子体的振动频率相同，电磁波就会在金属中传播，因此，$\omega > \omega_{pl}$。图 7.23 给出了等离子体震荡的基本本质，正如图 7.23 所示，盘状的金属样品可以看作所有电子上移 Δx，负电层和正电层以这种方式分别在上表面和下表面形成，所以电容器中的均匀电场强度为

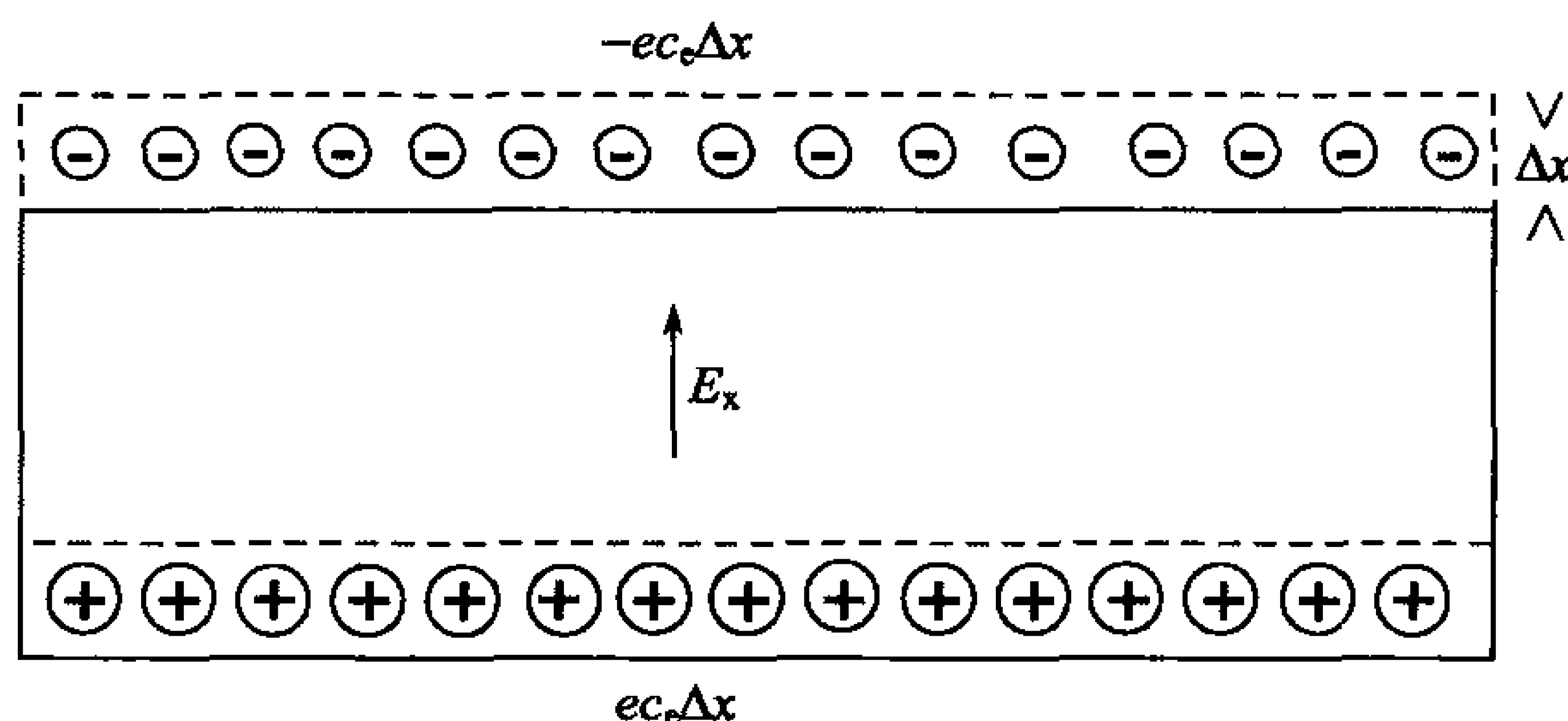


图 7.23　等离子体振动的基本模式：表面电荷的聚集取代了所有电子形成的电场

$$\varepsilon_0 E_x = ec_e \Delta x \tag{7.11}$$

电场反过来加速电子，电子的运动方程为

$$c_e m_e \frac{d^2 \Delta x}{dt^2} = -ec_e E_x = -\frac{1}{\varepsilon_0} e^2 c_e^2 \Delta x \tag{7.12}$$

上述方程的解是振动的本征频率：

$$\omega_{pl}^2 = \frac{c_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \tag{7.13}$$

高度掺杂的共轭高分子也发生等离子体振动吗？根据已有的发现，答案是肯定的。因为它们确实能反射光，即使在畴中的特殊环境下占据 Π^* 能带的自由电荷也可以完成等离子体振动，其基本振动与图 7.23 所示类似。当电子密度 c_e 与金属的相当时，其基本频率 ω_{pl} 也在紫外区，于是，红外和微波区的辐射应该是全反射。图 7.24 针对后者提供了一个示例，麦克斯韦方程讲述的是具有负介电常数的材料对电磁波的全反射，图中聚苯胺的性能曲线表明了负介电常数，这意味着对微波辐射的全反射。

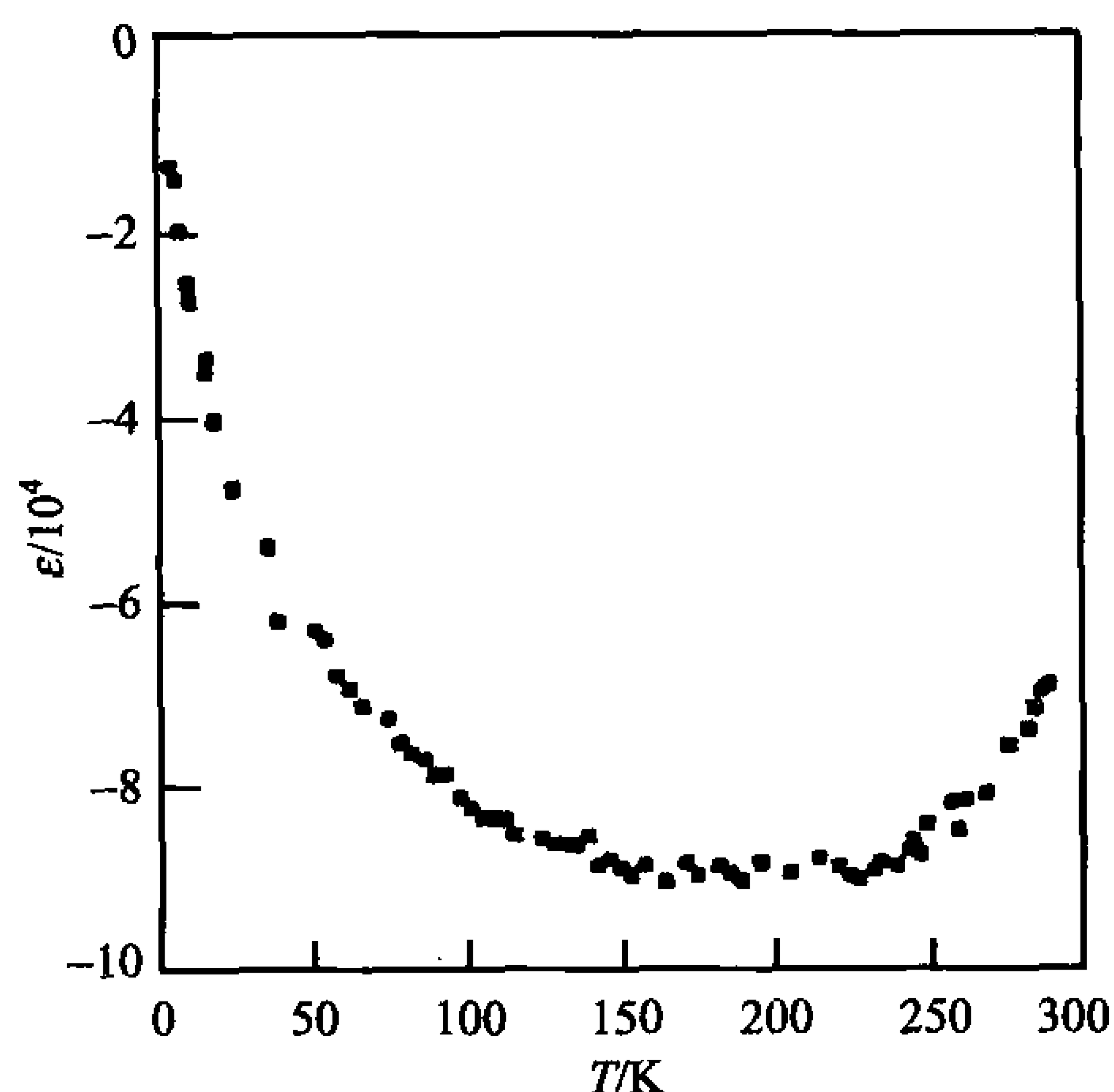


图 7.24　在 6.5×10^9 Hz 时测得的甲酚掺杂聚苯胺样品中温度依赖的负介电常数[100]

进一步阅读

H. Baessler: *Exciton and Charge Carrier Transport in Random Organic Solids* in R. Richert, A. Blumen (Eds.): *Disorder Effects on Relaxation Processes*, Springer, 1994

A. Blythe, D. Bloor: *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, 2005

R. Farchioni, G. Grosso, (Ed.): *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, Springer, 2001

N. S. Sariciftci (Ed.): *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers*, World Scientific, 1996

T. A. Skotheim, J. Reynolds (Eds.): *Conjugated Polymers*, CRC Press, 2006

J. Shinar (Ed.): *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*, Springer, 2004

G. Strobl: *Condensed Matter Physics-Crystals, Liquids, Liquid Crystals and Polymers*, *Ch.* 5.1.3, Springer, 2004

第 8 章　微观动力学

本书第 6 章已经对高分子体系的力学特性和介电行为进行了概述。高分子材料的多种弱刺激强响应性质中温度的影响最明显。这些宏观特性都具有一定的微观结构基础，就此而言，我们只能定性讨论其微观结构。因此，本章讨论的微观动力学主要是对已观测到的宏观性质的模型的几种定量描述。

介绍这些模型之前，首先介绍在模型处理过程中要用到的部分统计热力学知识即**涨落耗散定理(fluctuation-dissipation theorem)**。在第 6 章中已经指出高分子的松弛时间表明时间或频率依赖的响应性能和分子动力学中的某种特征时间在热力学平衡中是一致的。高分子线性响应中确实如此，因为外场的作用相对于内相互作用势来说要弱而不至于改变运动时间。涨落耗散定理涉及这种情形并能清楚描述处于热力学平衡的微观动力学与宏观相应性能之间的关系。

8.1　涨落耗散定理

选择一个子系统，该子系统包含于一个尽管小但足以用统计热力学描述的体积中。如果能够测得这个子系统的各种性能，就可以观测时间依赖涨落，如体积的形状，也就是原位应变、内能、总偶极矩或原位应力。涨落耗散定理使得系统的响应函数与自发地、热力学驱动的涨落联系在一起。我们对两种情况下的关系比较感兴趣：极性样品偶极矩的涨落和熔体中应力的涨落。

一个子系统总偶极矩为

$$p_V = \sum_i p_i \tag{8.1}$$

这是一组在体积 V 中的偶极矩 p_i 积分结果。总偶极矩与单偶极矩 p_i 随时间的变化可以通过相关函数求得。最简单也是最重要的一个相关函数是二级时间相关函数：

$$\langle p_V(t') \cdot p_V(t'+t) \rangle = \langle p_V(0) \cdot p_V(t) \rangle$$

它描述的是在时间 t'和 $t'+t$ 时刻观察到的 2 个偶极矩 p_V 之间的关系。由于处于平衡态的系统在任何时间都是相同的，所以 t'为任意时间。涨落在 x、y、z 方向是各自独立的。其中一种组分的偶极矩 p_V 的相关函数表示为

$$\langle p_V(0) p_V(t) \rangle = \frac{\langle p_V(0) p_V(t) \rangle}{3} \tag{8.2}$$

第 6 章中我们处理过介电响应,知道电场可以导致分子极化。如果在零时刻施加电场,分子极化过程可以用式(6.16)来描述。

$$P(t) = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon(t) E_0 \tag{8.3}$$

最后达到平衡

$$P(\infty) = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon(\infty) E_0 \tag{8.4}$$

如果去掉电场,极化恢复为零,随时间变化的过程可以描述为

$$P(t) = \varepsilon_0 [\Delta\varepsilon(\infty) - \Delta\varepsilon(t)] E_0 \tag{8.5}$$

t 是电场去掉后极化消失的时间。涨落耗散定理可以把一个组成总偶极矩的涨落和外场方向关联,因此,极化衰减函数为

$$\langle p_V(0) p_V(t) \rangle = VkT\varepsilon_0 [\Delta\varepsilon(\infty) - \Delta\varepsilon(t)] \tag{8.6}$$

式左侧是从分子动力学得到的热力学平衡的自发涨落,右侧是样品在施加外场后的反应。涨落耗散定理表明了宏观系统的线性响应与平衡涨落间的相互联系。方程(8.6)还表明介观子系统的自发涨落的回归和外场施加在宏观系统的规律是一致的。涨落耗散定理最初由 Onsager 根据一个假设* 提出,随后在 1951 年由 Callen 和 Welton 证明。

第二个例子,可以用方程来表达剪切 σ_{zx} 和静态熔体的应力涨落关系。这种情况下,存在如下关系:

$$\langle \sigma_{zx}(0) \sigma_{zx}(t) \rangle = kT \frac{G(t)}{V} \tag{8.7}$$

和第一个例子的物理背景相同:式(8.7)表明局部剪切应力涨落的弛豫和宏观应力松弛遵从同样的规律。

当 $t=0$ 时,从式(8.6)和式(8.7)可以得到不同的涨落变量,因此存在下列方程:

$$\langle p_V^2 \rangle = v\varepsilon_0 \Delta\varepsilon(\infty) kT \tag{8.8}$$

和

$$\langle o_{zx}^2 \rangle = kT \frac{G(0)}{V} \tag{8.9}$$

表明所有的涨落随温度 T 的升高而增加。比较一下上面的两个表达式仍可发现它们的不同之处:总偶极矩是发散变量,该变量正比于子系统的体积,$p_V \propto V$;而局部应力是一个收敛变量,其值反比于子系统的体积。对于后者的行为就存在一个

* 在一个热平衡系统中,宏观扰动的弛豫和自发涨落的回归服从同样的规律。换句话说,就是对于一个接近平衡态的系统,我们不能区分自发涨落和由外部条件造成的对平衡态的暂时偏离。参考新概念物理教程《热学》,2005 年,高等教育出版社,247 页。——译者注

问题：子系统中的哪个值对收敛变量有贡献？答案是σ_{zx}必须由V的空间平均值确定。该平均值因样品的子系统不同而不同，或者对于一给定的子系统随时间而变。式(8.9)表明如果平均体积增大变量减小，这是热力学一个必要条件。由于热力学的限制，一个无穷大的系统，其收敛变量趋于极值。

涨落耗散定理中实际还涉及另一种关联，即时间关联函数用频率关联函数取代。我们通常用X_v表示发散变量和ψ_0表示恒定的场或外力。对于线性响应，式(6.29)可以转换为

$$X_v(t) = V\alpha(t)\psi_0 \quad (t \geqslant 0) \tag{8.10}$$

$\alpha(t)$通常为时间相关的系数。式(8.6)的普适式为

$$\langle X_v(0)X_v(t)\rangle = VkT[\alpha(\infty) - \alpha(t)] \tag{8.11}$$

一个系统的涨落状态变量动力学不但可以用时间关联函数$\langle X_v(0)X_v(t)\rangle$进行表征，还可以用谱密度$\langle X_v(\omega)^2\rangle$来描述。统计物理的一个基本定理 **Wiener-Chinchin 定理(Wiener-Chinchin theorem)**表明这两种函数是一对傅里叶变换：

$$\langle X_v(0)X_v(t)\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle X_v(\omega)^2\rangle\exp(-i\omega t)\mathrm{d}\omega \tag{8.12}$$

和

$$\langle X_v(\omega)^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\langle X_v(0)X_v(t)\rangle\exp(i\omega t)\mathrm{d}t \tag{8.13}$$

稳态系数$\alpha(t\to\infty)$和频率为零时的动力学系数的极值一致，即

$$\alpha(t\to\infty) = \alpha'(\omega = 0) \tag{8.14}$$

如果把式(8.12)和式(8.14)代入式(8.11)，并设$t=0$，我们可以得到

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle X_v(\omega)^2\rangle\mathrm{d}\omega = VkT\alpha'(\omega = 0) \tag{8.15}$$

或者应用 Kramers-Kronig 弥散关系于式(6.46)可以得到

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle X_v(\omega)^2\rangle\mathrm{d}\omega = VkT\,\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha''(\omega)}{\omega}\mathrm{d}\omega \tag{8.16}$$

方程两边等值变换可以得到涨落耗散定理的另一种形式

$$\langle X_v(\omega)^2\rangle = \frac{2VkT}{\omega}\alpha''(\omega) \tag{8.17}$$

式(8.17)的形式表明把谱密度涨落X_v与热力学系数的虚部联系在一起，如前所述，后者描述的是能量耗散。

类似的关系可以描述场涨落的谱密度，其涨落耗散定理的普适式为

$$\langle\psi(\omega)^2\rangle = \frac{2kT}{v\omega}\alpha''(\omega) \tag{8.18}$$

$a''(\omega)$为普通动力学模量的虚部，定义为

$$a(\omega) = \frac{1}{\alpha(\omega)} \tag{8.19}$$

涨落存在于一个系统中所有动态模式中，然而不同实验中与涨落联系的权重不同。如在玻璃态-橡胶态转变中，其转变可以通过测量动态屈服、动态模量或介电函数揭示出来。尽管$D''(\omega)$、$E''(\omega)$和$\varepsilon''(\omega)$的形式各不相同，吸收曲线的极大值也在不同的频率段，但是所有实验得到的谱密度遵从称之为α模式的同一组运动的热力学。在介电实验中通过偶极矩的变化来衡量这种模式，在屈服应变测试中这种模式与聚合物形状的改变有关，在动态模量曲线上这种模式则依赖于内应力或力矩沿分子链的传递。α模式的松弛时间谱是如此之宽以至于包含四个数量级，模量的主要贡献来源于松弛时间短的模式，而松弛时间长的模式对屈服应变贡献大。介电α过程的最大值通常介于两个力学过程之间，因此重点在中心部分。

涨落耗散定理可以说是高分子样品微观性质和宏观性质之间的纽带，它告诉我们当这二者有联系的时候如何处理。从微观角度讲，热力学模型的理论分析可以计算得到所需性能的平衡相关函数，因此，涨落耗散定理把一些相关函数与测得的相应响应联系到了一起。

接下来我们要讨论几种微观动力学模型。首先，从 **Rouse 模型(Rouse model)** 开始，它描述的是非缠结高分子熔体的动态链；随后讨论考虑缠结运动的蠕动模型；当高分子链段间的作用主要是**流体力学相互作用(hydrodynamic interaction)** 时，需要关注溶液中的高分子链的运动；本章的最后，简要讨论库仑力影响比较大的**电解质溶液的运动(motion in polyelectrolyte solutions)**模式。

8.2　Rouse 模型

如果一根高分子链被施加在两端的外力拉伸，然后撤消外力，分子链就能恢复到最初的线团构象。对引起这种现象的原因已有阐述：这种回归到各向同性的线团结构增加了体系的同分异构体的数量和熵。这种线团效应也可以用力学术语表达：如果一根高分子链的两端被固定在一定的距离，就会因净力矩在两端的传导而产生拉力。如果不是在一根分子链的两端，取而代之的是高分子链中的任意两点保持固定位置，这两点间同样会产生拉力。

我们将在下一章中处理橡胶的弹性过程中讨论这种力的起源。如果高斯性质的结果以式(9.13)的形式给出并且分子链内序列的均方末端距为$\langle \Delta r^2 \rangle$、端点距离为$\Delta r^2$，得到的拉力为

$$f = b\Delta r \tag{8.20}$$

其中

$$b = \frac{3kT}{\langle \Delta r^2 \rangle} \tag{8.21}$$

这个结果表明一个序列像一根弹簧，拉伸和力成线性关系。力常数 b 和热力学温度 T 成正比，又叫**熵弹常数(entropic spring constant)**。另外要注意，b 随着序列尺度的增加而减小。

因为熔融态高分子链的运动被周围其他链所包围，乍一看似乎情形很复杂，但事实证明可以用一种简单近似来处理。介观尺度的粒子与邻近分子的各种相互作用可以用黏性力来表示，众所周知的例子是对胶体溶液动力学的处理。一个以速度为 u 运动的胶体粒子与其表面接触的溶剂分子间产生的力与该速度和溶剂的黏度成 η_s 正比：

$$f = \zeta u \tag{8.22}$$

其中

$$\zeta \propto \eta_s \tag{8.23}$$

ζ 是**摩擦系数(friction coefficient)**。该方程在 8.4 部分也将被用到，届时将对此作进一步解释。

Rouse 提出了一种处理熔融态高分子链动力学的方法，该方法既考虑了这种黏性力又考虑了因链的拉伸而产生的拉伸力。建立 **Rouse 模型(Rouse model)**的过程非常简单，首先，分子链被分成 N_R 个 Rouse **序列(Rouse sequences)**，每个序列足够长以确保高斯性质；其次，每个 Rouse 序列用珠子和弹簧来表示。弹簧代表弹性拉力，珠子代表摩擦力中心，如图 8.1 所示，**Rouse 链(Rouse Chain)**是通过多个弹簧把珠子连在一起的链。

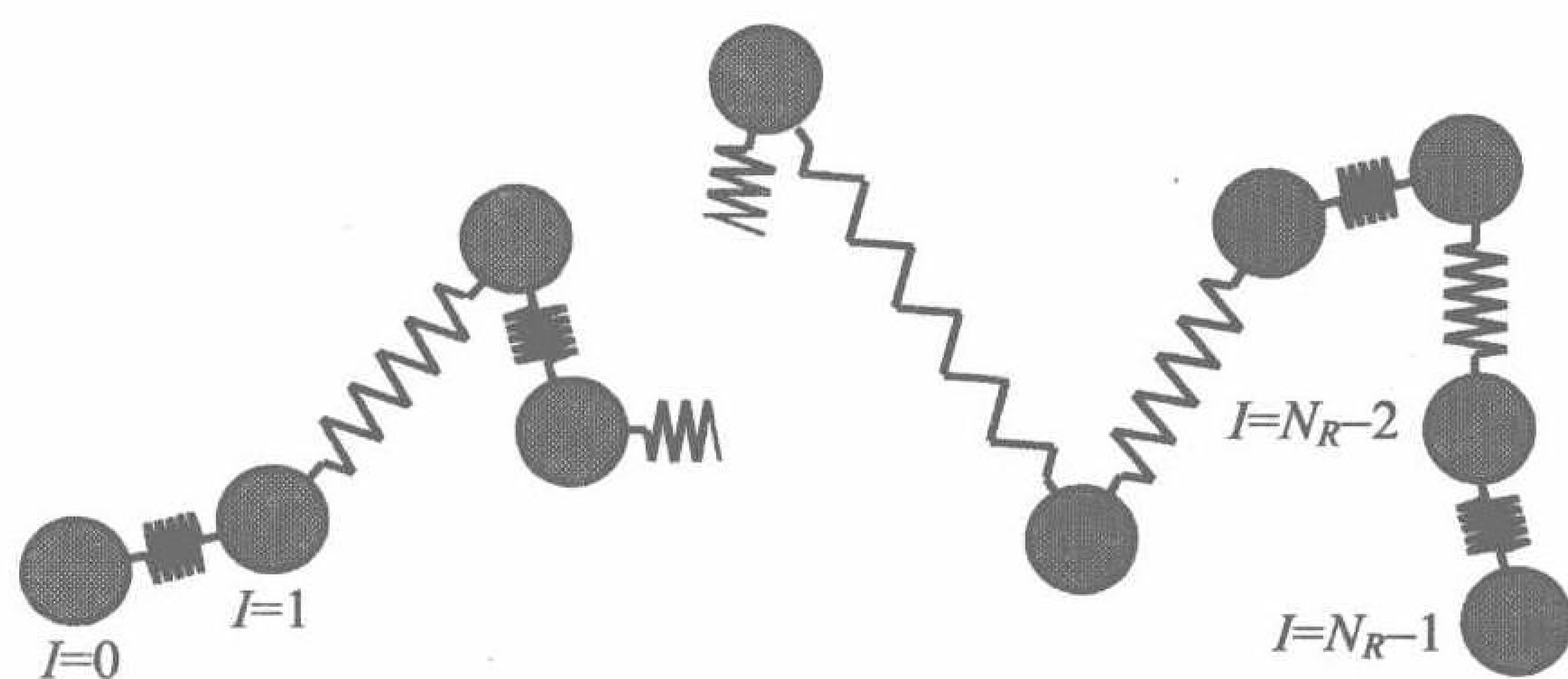


图 8.1 通过弹簧连接 N_R个珠子构成的 Rouse 链

忽略惯性效应以后可以推导出 Rouse 链的运动方程，因此，珠子 l 的速度 $\mathrm{d}r_l/\mathrm{d}t$ 为

$$\zeta_R \frac{\mathrm{d}r_l}{\mathrm{d}t} = b_R(r_{l+1} - r_l) + b_R(r_{l-1} - r_l) \tag{8.24}$$

方程左侧是黏性力，参数 ζ_R 是每个珠子的摩擦系数；方程右侧是来源于邻近珠子

即位于 r_l-1 和 r_l+1 处珠子的弹性力。弹簧的力常数 b_R 取决于 Rouse 序列的均方末端距 a_R^2：

$$b_R = \frac{3kT}{a_R^2} \tag{8.25}$$

这一套不同的方程很容易求解，首先要注意 Rouse 链的运动是在三维空间，并且在 x、y、z 方向的分量相同。我们选择 z 方向来考虑运动方程：

$$\zeta_R \frac{\mathrm{d}z_l}{\mathrm{d}t} = b_R(z_{l+1} - z_l) + b_R(z_{l-1} - z_l) \tag{8.26}$$

我们讨论的链是无限长的，在这种情况下，我们得到链 l 的平移对称，因此其解必定是波形：

$$z_l \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\exp(il\delta) \tag{8.27}$$

和预期的松弛过程一样，它们包含一个时间的指数形式项；δ 描述的是相邻珠子的位相移动。如果把式(8.27)代入式(8.26)我们可以得到 δ 依赖的松弛速率 τ^{-1}：

$$\tau^{-1} = \frac{b_R}{\zeta_R}(2-2\cos\delta) = \frac{4b_R}{\zeta_R}\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \tag{8.28}$$

图 8.2 给出了 δ 的值在 $-\pi$ 和 $+\pi$ 之间的 τ^{-1} 的变化，对问题的考虑可以限于这个范围，因为对于离散链来说，当 δ 取其他值时也差不多。

维持有限长度链的波形解的方法就是引入环形边界条件，对于一条含有 N_R 个珠子的链存在下列等式：

$$z_l = z_l + N_R \tag{8.29}$$

其中

$$N_R\delta = m2\pi \tag{8.30}$$

N_R 是位相的离散值：

$$\delta_m = \frac{2\pi}{N_R}m, m = -\left(\frac{N_R}{2}-1\right), \cdots, \frac{N_R}{2} \tag{8.31}$$

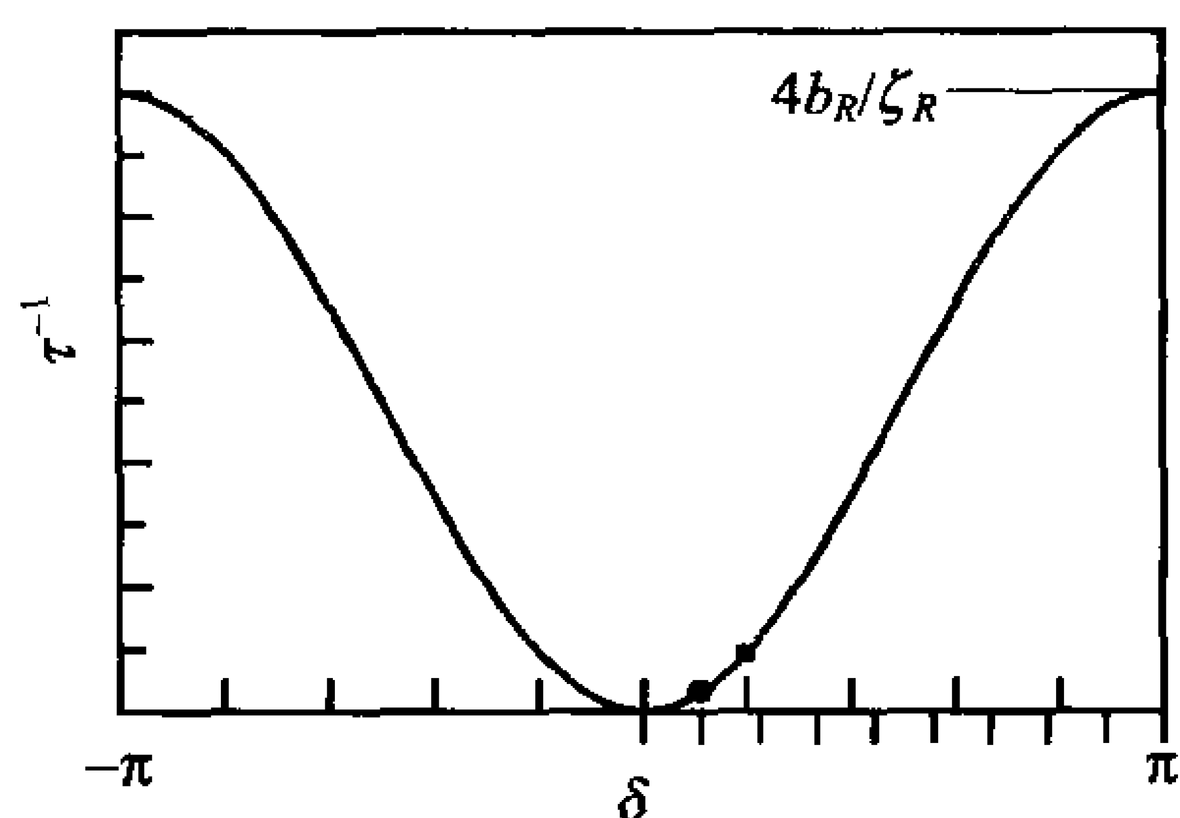


图 8.2　Rouse 模式的松弛速率与位相移动 δ 间的函数关系。横坐标上的内标表明了环形链上的珠子 $N_R=10$ 时的模式位置，外标表明了同样数量珠子的线形链的模式位置；这两种链最低级的 Rouse 模式松弛速率 τ_R^{-1} 分别用实心方块和实心圆表示

图 8.2 中的 $N_R=10$。

尽管高分子的环形边界条件可以通过合成环形高分子来实现，但是高分子通常是线性链，在这些链的自由端拉力消失，因此边界条件变为

$$z_l - z_0 = zN_{R-1} - zN_{R-2} = 0 \tag{8.32}$$

边界条件的另一种形式：

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}l}(l=0)=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}l}(l=N_R-1)=0 \tag{8.33}$$

式(8.27)的实部和虚部分别为

$$z_l \propto \cos(l\delta)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{8.34}$$

$$z_l \propto \sin(l\delta)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{8.35}$$

以上为运动方程的独立解；只有余弦解才能满足 $l=0$ 时的边界条件；$l=N_R-1$ 时的上边界条件，δ 的值通过式(8.36)得到

$$\frac{\mathrm{d}z_l}{\mathrm{d}l}(l=N_R-1)\propto \sin[(N_R-1)\delta]=0 \tag{8.36}$$

上述方程的解为

$$(N_R-1)\delta=m\pi \tag{8.37}$$

这样我们就得到自由链端线性链的特征值 δ_m：

$$\delta_m=\frac{\pi}{N_R-1}m, m=0,1,2,\cdots,N_R-1 \tag{8.38}$$

因此，我们可以发现线性链的 N_R 与运动方程的解无关，这称之为 **Rouse 模式(Rouse Modes)** 并以次序 m 区分。图 8.2 给出了 $N_R=10$ 的链的特征值与环形 Rouse 链的对比。

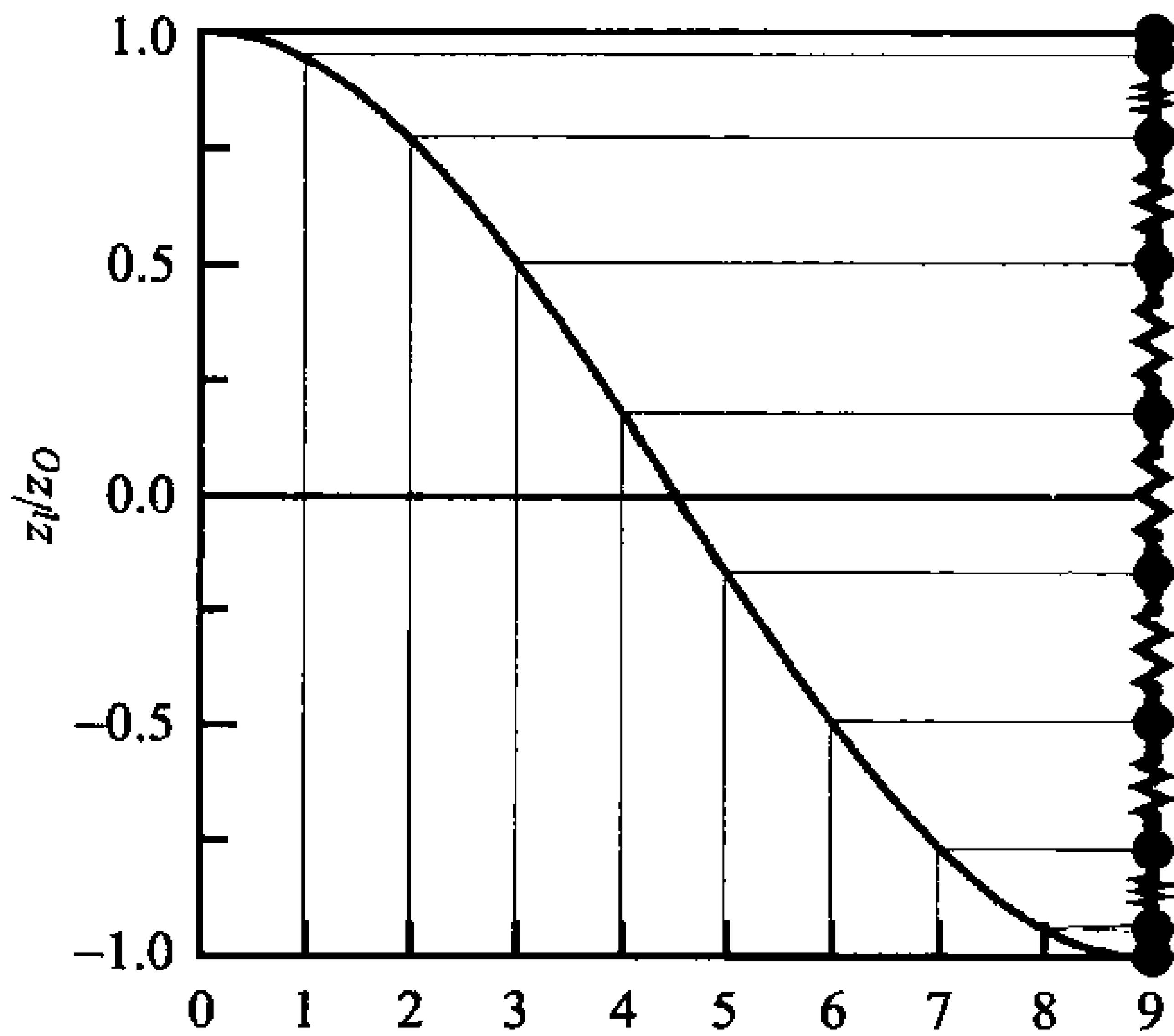


图 8.3 原始 Rouse 模式的取代图

图 8.3 显示与 $m=1$ 最低级别 Rouse 模式相关联的位移模式($m=0$ 时的解描述的是自由平移)。这种模式的松弛速率简称 **Rouse 速率(Rouse rate)** τ_R^{-1}，根据式(8.38)和式(8.28)得到

$$\tau_1^{-1}=\tau_R^{-1}\approx\frac{b_R}{\zeta_R}\frac{\pi^2}{(N_R-1)^2} \tag{8.39}$$

或根据式(8.38)和式(8.25)得到

$$\tau_R^{-1}\approx\frac{3kT\pi^2}{\zeta_R a_R^2(N_R-1)^2} \tag{8.40}$$

上述结果包括 Rouse 序列的大小 a_R，因此，数量的选择是自由的。由于式(8.41)的存在而避免了结果的任意性：

$$R_0^2=a_R^2(N_R-1) \tag{8.41}$$

我们可以得到 **Rouse 时间(Rouse time)** τ_R 的表达式：

$$\tau_R = \frac{1}{3\pi^2} \frac{(\zeta_R/a_R^2)}{kT} R_0^4 \tag{8.42}$$

这个结果表明 ζ_R/a_R^2 必须和所选序列无关，如果摩擦系数 ζ_R 与序列中单体单元的数目成正比，ζ_R/a_R^2 确实和所选序列无关。严格来讲，后一性质构成了 Rouse 模型成立的基本要素：序列的摩擦系数必须与单体单元的数目成正比。实际上，最初这一点就非常重要和显而易见。对于熔体来说似乎确实如此，因为 Rouse 模型和实验结果吻合得非常好；另一方面，对于溶液中的单链分子来说，这种假设是错误的，因为流体力学相互作用严重影响了它的运动。后面的部分将会讨论这一点。

式(8.42)给出了 Rouse 时间和聚合度之间的关系。因为

$$R_0^2 = a^2 N \tag{8.43}$$

我们得到：

$$\tau_R \propto N^2 \tag{8.44}$$

在 Rouse 谱中最短的松弛时间取决于 Rouse 序列和 $m=N_R-1$。从式(8.28)和式(8.38)可以得到：

$$\tau_{N_{R-1}} = \frac{\zeta_R a_R^2}{12kT} = \frac{(\zeta_R/a_R^2)}{12kT} a_R^4 \tag{8.45}$$

我们可以了解到在由 a_R 决定的短时终止处存在一个截断，当然，还有其他的松弛模式，但是由于运动局限于高松弛速率范围和链的化学组成而不能用 Rouse 模型来处理。

我们知道，用 Rouse 模型表述的非缠结熔体的高分子链运动还可以用 3 个 N_R 独立 Rouse 模式的线性叠加表示，N_R 模式分别对应 x、y、z 方向。所有的 Rouse 模式在动态平衡态时都处于热激发态，此时，计算他们的均方振幅是很有意义的。模式 m 的替代模式为

$$z_l = Z_m \cos(l\delta_m) \tag{8.46}$$

Z_m 表示一种**正则坐标(normal coordinate)**，决定这种模式的振幅。热激发模式、振荡模式和松弛模式都与自由能的变化有关。以珠簧为模型的每个高分子链的自由能变化为

$$\Delta f_p = \frac{b_R}{2} \sum_{l=0}^{N_R-2} (z_{l+1} - z_l)^2 \tag{8.47}$$

$$= \frac{b_R}{2} Z_m^2 \sum_{l=0}^{N_R-2} \{\cos[(l+1)\delta_m] - \cos(l\delta_m)\}^2 \tag{8.48}$$

$$\approx \frac{b_R}{2} Z_m^2 \delta_m^2 \sum_{l=0}^{N_R-2} \sin^2(\delta_m l) = \frac{b_R}{2} \frac{N_R-1}{2} Z_m^2 \delta_m^2 \tag{8.49}$$

振幅 Z_m 的最可几分布 $p(Z_m)$ 由函数 $\Delta f_p(Z_m)$ 决定，并且遵从玻尔兹曼统计：

$$p(Z_m) \propto \exp - \frac{\Delta f_p(Z_m)}{kT} \tag{8.50}$$

由于

$$\Delta f_p \propto Z_m^2 \tag{8.51}$$

我们可以发现正则坐标 Z_m 的高斯分布。方差 $\langle Z_m^2 \rangle$ 可能具备下列特征：

$$\langle \Delta f_p \rangle = \frac{kT}{2} \tag{8.52}$$

得出：

$$\frac{b_R}{2}\frac{N_R - 1}{2}\delta_m^2 \langle Z_m^2 \rangle = \frac{3kT}{2a_R^2}\frac{N_R - 1}{2}\delta_m^2 \langle Z_m^2 \rangle = \frac{kT}{2} \tag{8.53}$$

需要注意，对于理想链，$\langle Z_m^2 \rangle$ 与温度无关，因此

$$\langle Z_m^2 \rangle = \frac{2a_R^2}{3(N_R - 1)\delta_m^2} \tag{8.54}$$

或者根据式(8.38)得到

$$\langle Z_m^2 \rangle = \frac{2}{3\pi^2}\frac{R_0^2}{m^2} \tag{8.55}$$

根据该结果，Rouse 模式的振幅随模式序列 m 的增加而迅速减小。如果考虑不同 Rouse 模式对总均方末端距 $\langle R^2 \rangle = R_0^2$ 的贡献，我们就会发现大的贡献来自最小的三种 Rouse 模式。在 z 方向对均方末端距的贡献 $\langle R_z^2 \rangle = R_0^2/3$ 来自 m 为奇数的所有 z 方向极化的 Rouse 模式：

$$\langle (z_{N_R-1} - z_0)^2 \rangle = \langle (2Z_1)^2 \rangle + \langle (2Z_3)^2 \rangle + \cdots \tag{8.56}$$

由此得出：

$$\langle (z_{N_R-1} - z_0)^2 \rangle = \frac{8}{\pi^2}\frac{R_0^2}{3}\left(1 + \frac{1}{9} + \cdots\right) = \frac{R_0^2}{3} \tag{8.57}$$

因此，一根高分子链 90% 的均方末端距源自序列最低的 Rouse 模式。为了便于理论处理，有时高分子链被看作由一根弹簧把两个珠子连在一起的弹性哑铃，对这种简化的调整要考虑原始 Rouse 模式的主要因素。

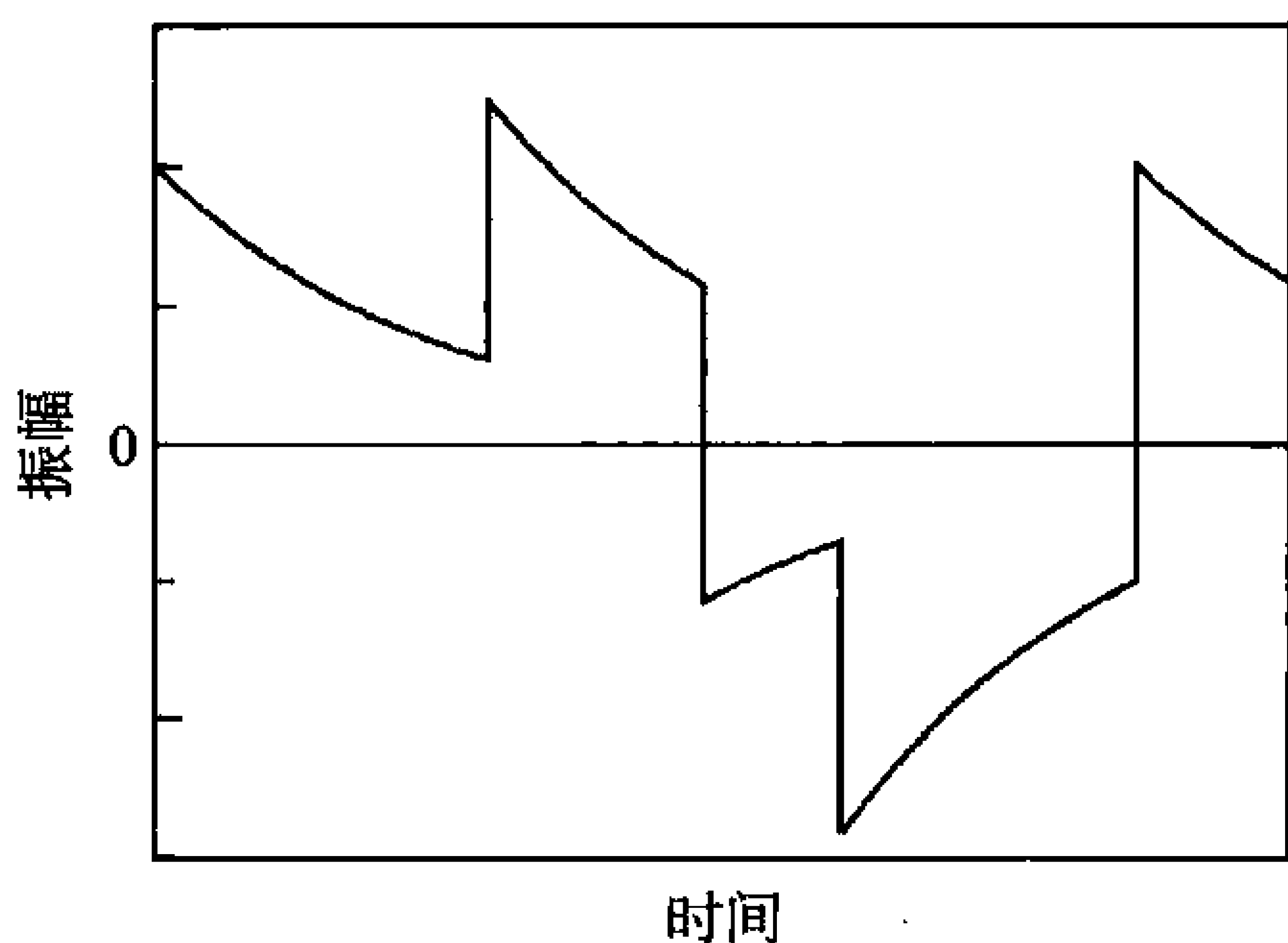


图 8.4 Rouse 模式时间依赖振幅 Z_m 示意图

我们用示意图 8.4 来结束这一部分，图中表明了 Rouse 模式的振幅是如何随时间的变化而变化的。这里给出的是理想情况下一根分子链在任意时间和周围环境的作用都会立刻激发这种模式。就像运动方程

所描述的这种模式的振幅随特征时间呈指数形式减小，这也是跟时间有关的曲线中唯一明确的特征。因此我们可以预测时间相关函数的形状仅取决于周期性的指数衰减。考虑到这部分的结果，可以直接推导出正则坐标 Z_m 的时间相关函数表达式：

$$\langle Z_m(0)Z_m(t)\rangle = \langle Z_m^2\rangle \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) = \frac{2R_0^2}{3\pi^2 m^2}\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \tag{8.58}$$

松弛时间 τ_m 由式(8.38)和式(8.28)给出。

8.2.1 应力松弛

刚刚讨论了 Rouse 链体系的微观动力学性质，现在需要探讨其力学行为并将其视为一种剪切应力松弛模量 $G(t)$。$G(t)$可以通过涨落耗散定理利用式(8.7)来描述：

$$\langle \sigma_{zx}(0)\sigma_{zx}(t)\rangle = kT\frac{G(t)}{V}$$

我们必须计算热力学平衡下 Rouse 链诱导的应力场下的涨落。如前所述，像应力这样一个收敛变量的涨落取决于所选子系统的大小。我们选择一个体积为 V 的子系统，如图 8.5 所示该子系统具有垂直边界和边长分别为 l_x、l_y 和 l_z。由于涉及剪切应力 σ_{zx}，我们知道所有对应力有贡献的弹簧在 x 轴方向有非零分量。我们选择符号 $\hat{x}_i$、$\hat{y}_i$ 和 $\hat{z}_i$ 分别表示弹簧 i 在三个方向的分量，它可以把任意链结合起来并且用 $f_{x,i}$表示 x 方向的力。一个子系统的 σ_{zx} 平均值是通过计算所有弹簧的贡献得到的：

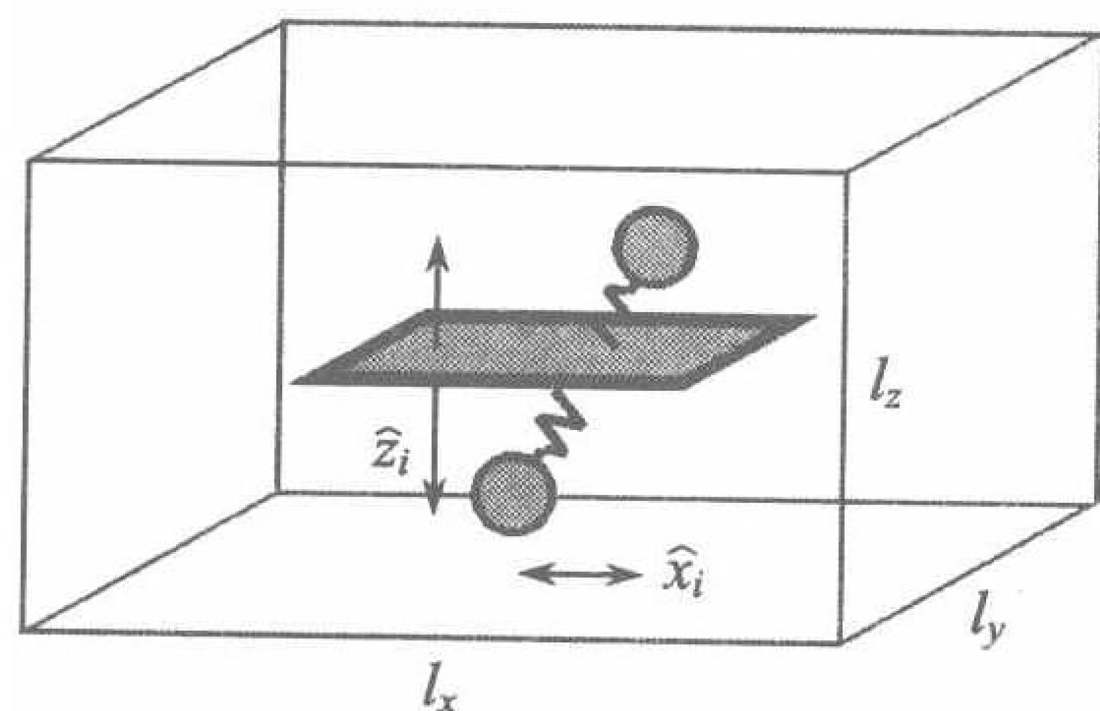


图 8.5 Rouse 链体系计算张应力 σ_{zx} 的概念：参考体积 $V=l_xl_yl_z$，与弹簧 i 相交的单位面积为沿 x 和 z 方向的分量 $\hat{x}_i$ 和 $\hat{z}_i$

$$\sigma_{zx} = \sum_i \frac{1}{l_xl_y}\frac{\hat{z}_i}{l_z}f_{x,i} \tag{8.59}$$

如图 8.5 所示，了解一下该方程的背景知识，z 轴法向单位面积上的应力由所有与之相交的所有弹簧产生。$\frac{1}{l_xl_y}\frac{\hat{z}_i}{l_z}$表明弹簧 i 沿 z 方向的分量 $\hat{z}_i$ 通过单位面积的概率。弹簧通过该区域对 σ_{zx} 的贡献为 $f_{x,i}$。应用式(8.20)可以得到：

$$\sigma_{zx} = \frac{1}{l_xl_yl_z}\sum_i \hat{z}_i f_{x,i} = \frac{1}{V}\sum_i z_i f_{x,i} = \frac{b_R}{V}\sum_i z_i\hat{x}_i \tag{8.60}$$

σ_{zx}定义为体积 V 中的空间平均，它表示不同子系统中的不同涨落值或不同时间的测量值。总平均为零：

$$\langle \sigma_{zx} \rangle = 0 \tag{8.61}$$

因此

$$\langle \hat{z}_i \hat{x}_i \rangle = \langle \hat{z}_i \rangle \langle \hat{x}_i \rangle = 0 \tag{8.62}$$

考虑到 Rouse 链在 z 方向和 x 方向各自独立，剪切应力涨落的时间相关函数 $\langle \sigma_{zx}(0)\sigma_{zx}(t) \rangle$符合以下方程：

$$\langle \sigma_{zx}(0)\sigma_{zx}(t) \rangle = \frac{1}{V^2} b_R^2 \sum_{k,l,k',l'} \langle \hat{x}_{k,l}(0) \hat{z}_{k,l}(0) \hat{x}_{k',l'}(t) \hat{z}_{k',l'}(t) \rangle \tag{8.63}$$

这里链 k 上的弹簧 l 沿 x 和 z 方向的分量分别用 $\hat{x}_{k,l}$和 $\hat{z}_{k,l}$表示，其他依此类推。上述求和公式包括了体积 V 中的所有链。既然不同链中弹簧的分量互不相关，我们得到

$$\langle \sigma_{zx}(0)\sigma_{zx}(t) \rangle = \frac{1}{V^2} c_p V b_R^2 \sum_{l,l'} \langle \hat{x}_l(0) \hat{x}_{l'}(t) \rangle \langle \hat{z}_l(0) \hat{z}_{l'}(t) \rangle \tag{8.64}$$

其中，$c_p V$ 为体积 V 中链的数量。

链动力学可以用独立 Rouse 模式的叠加来表示。模式 m'的位移在 z 方向的极化表示为

$$z_l = Z_{m'} \cos(\delta_{m'} l) \tag{8.65}$$

弹簧分量通过微分得到

$$\hat{z}_l = z_{l+1} - z_l \approx \frac{\mathrm{d}z_l}{\mathrm{d}l} = -Z_{m'} \delta_{m'} \sin(\delta_{m'} l) \tag{8.66}$$

同样与模式 m 有关的分量沿 x 轴的极化为

$$\hat{x}_l = x_{l+1} - x_l \approx \frac{\mathrm{d}x_l}{\mathrm{d}l} = -X_m \delta_m \sin(\delta_m l) \tag{8.67}$$

从而可以得到

$$\langle \hat{x}_l(0) \hat{x}_{l'}(t) \rangle = \sum_m \langle X_m(0) X_m(t) \rangle \sin(\delta_m l) \sin(\delta_m l') \delta_m^2 \tag{8.68}$$

和

$$\langle \hat{x}_l(0) \hat{x}_{l'}(t) \rangle = \sum_{m'} \langle X_{m'}(0) X_{m'}(t) \rangle \sin(\delta_{m'} l) \sin(\delta_{m'} l') \delta_{m'}^2 \tag{8.69}$$

因此

$$\sum_i \sin(\delta_m l) \sin(\delta_{m'} l) \sum_{l'} \sin(\delta_m l') \sin(\delta_{m'} l') = \left(\frac{N_R - 1}{2}\right) \delta_{m,m'} \tag{8.70}$$

其中 $\delta_{m,m'}$表示 Kronecker δ(Kronecker-delta)，我们发现：

$$\langle \sigma_{zx}(0)\sigma_{zx}(t) \rangle = \frac{1}{V} c_p b_R^2 \left(\frac{N_R - 1}{2}\right)^2 \sum_m \delta_m^4 \langle X_m(0) X_m(t) \rangle \langle Z_m(0) Z_m(t) \rangle \tag{8.71}$$

引入式(8.53)给出的热力学平衡下 Rouse 模式的均方振幅$\langle X_m^2\rangle$和$\langle Z_m^2\rangle$得到

$$\langle\sigma_{xz}(0)\sigma_{xz}(t)\rangle=\frac{1}{V}c_p(kT)^2\sum_m\frac{\langle X_m(0)X_m(t)\rangle}{\langle X_m^2\rangle}\frac{\langle Z_m(0)Z_m(t)\rangle}{\langle Z_m^2\rangle}\tag{8.72}$$

现在应用涨落耗散定理，也就是应用式(8.7)得到剪切松弛模量：

$$G(t)=c_pkT\sum_m\frac{\langle X_m(0)X_m(t)\rangle}{\langle X_m^2\rangle}\frac{\langle Z_m(0)Z_m(t)\rangle}{\langle Z_m^2\rangle}\tag{8.73}$$

式(8.73)把时间依赖的热力学平衡下的 Rouse 模式涨落和数量与 $G(t)$联系起来了。时间相关函数通过式(8.58)得出

$$\langle Z_m(0)Z_m(t)\rangle=\langle Z_m^2\rangle\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right)\tag{8.74}$$

同样

$$\langle X_m(0)X_m(t)\rangle=\langle X_m^2\rangle\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right)\tag{8.75}$$

因此，最后得到

$$G(t)=c_pkT\sum_{m=1}^{N_R-1}\exp\left(-2\frac{t}{\tau_m}\right)\tag{8.76}$$

式(8.76)描述的是 Rouse 链系统的剪切应力松弛模量，该结果的结构极其精简，并且所有 Rouse 模式对 $G(t)$的贡献相同。需要注意，考虑到 Rouse 模式的速率 τ_m^{-1}，松弛速率会增加。

可以通过求和对方程(8.76)进一步评价，如果我们舍弃快速范围，就可以精简对低序列 Rouse 模式的贡献，因此可以用下列近似式取代式(8.28)和式(8.38)：

$$\tau_m^{-1}\approx\tau_R^{-1}m^2\tag{8.77}$$

式(8.77)代入式(8.76)，求和变成积分：

$$G(t)\propto\int_{m=1}^{N_R-1}\mathrm{d}m\exp(-2\tau_R^{-1}m^2t)\approx\int_{m=0}^{\infty}\mathrm{d}m\exp(-2\tau_R^{-1}m^2t)\tag{8.78}$$

假设

$$u=m\left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{1/2}\tag{8.79}$$

得到

$$G\propto\left(\frac{\tau_R}{t}\right)^{1/2}\int_{u=0}^{\infty}\exp(-2u^2)\mathrm{d}u\tag{8.80}$$

因此

$$G(t)\propto t^{1/2}\tag{8.81}$$

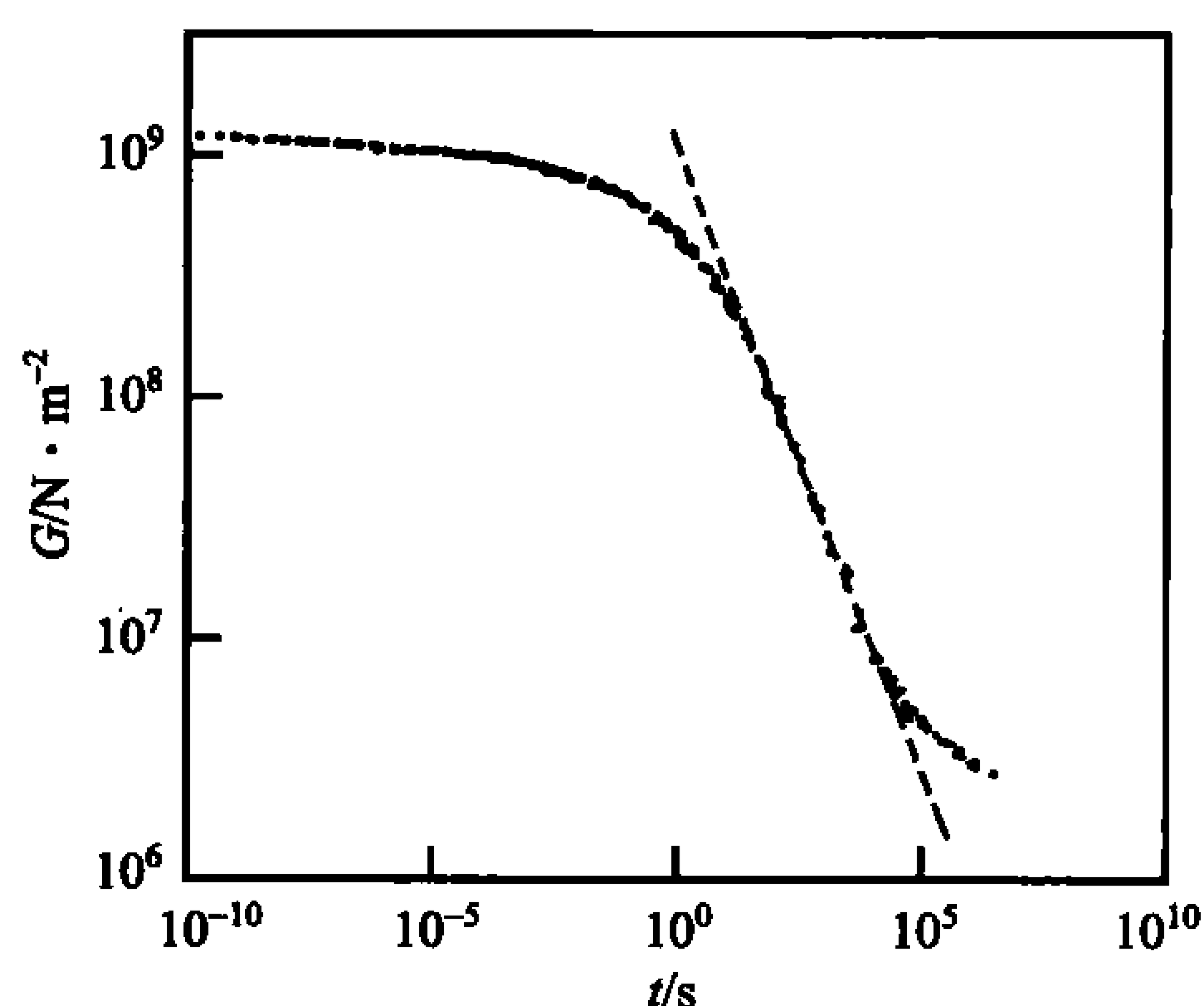


图 8.6 聚氯乙烯的剪切模量随时间的变化。主曲线在参考温度 T_g=65℃时建立，虚线为利用 Rouse 模型预测的斜率[101]

式(8.81)是 Rouse 链松弛的特征幂定律，并且可以与高分子熔体时间结果进行对比。实际上，也与几个体系的实验结果吻合得很好。正如在应力松弛实验中观测到的，玻璃态-橡胶态转变中心区域通常可以用式(8.81)很好地描述。图 8.6 给出了一个例子，描述的是聚氯乙烯(PVC)的剪切模量随时间的变化，这里给出的是跟玻璃化转变温度 T_g=65℃有关的主曲线。以对数-对数作图得到的斜率对应的指数为−1/2。

时间依赖的模量的幂定律可以通过应用线形响应的普适关系或 ω 形式的涨落耗散定理转变成在频率区域有效的定律。结果如下：

$$G'(\omega) \propto (\eta_0\omega)^{1/2} \tag{8.82}$$

图 6.16 中的测试结果符合该预测。

我们还可以通过应用式(6.107)求得零剪切黏度：

$$\begin{aligned}\eta_0 &= \int_0^\infty G(t)\,\mathrm{d}t \\ &= kTc_p\sum_{m=1}^{N_R-1}\frac{\tau_m}{2} \\ &\approx kTc_p\frac{\tau_R}{2}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m^2} = kTc_p\tau_R\frac{\pi^2}{12}\end{aligned} \tag{8.83}$$

考虑式(8.44)，上述结果表明聚合度与 η_0 成线性关系：

$$\eta_0 \propto \frac{c_m}{N}N^2 \propto N \tag{8.84}$$

这一结果完全符合图 6.13 所示的非缠结熔体的观测结果。

Rouse 模型在一定条件下也可以用于缠结熔体，尽管不能用于描述整个分子链的运动，但仍可以用来处理缠结点之间分子链的动力学。我们随后将讨论整个链的行为。

Rouse 模型在快速范围仍然受限制，根据式(8.76)，非松弛模量取决于 Rouse 序列的数量密度 c_R，因此，我们发现：

$$G(0) = c_pkT(N_R-1) = c_RkT \tag{8.85}$$

上述和 Rouse 链有关的序列看起来很奇怪，但是表面上的任意性和这个问题的答

案很容易理解:内部序列的自由度对剪切模量的贡献更多;准确的数值和二者同时有关。因此,普适的形式为

$$G(t)=\Delta G_{\mathrm{mic}}(t)+G_{\mathrm{Rouse}}(t) \tag{8.86}$$

其中第一部分 $\Delta G_{\mathrm{mic}}(t)$计算的是快速性质。和 Rouse 模式相反,内部模式最终取决于微结构,即化学组成。尽管从 Rouse 阐述到精确描述高分子有很多选择,但人们仍然停留在微观效应的范围之外。

8.2.2　介电正则模式

我们重新回到 6.3.2 部分聚异戊二烯(PI)与频率和温度有关的介电功能的测试,如图 6.20 和图 6.21 所示存在两个松弛过程。低频率过程的正则模式是我们感兴趣的,正如已经提到的,它反映了分子链末端距矢量 R 的运动,Rouse 模型可以用来处理非缠结熔体的这些运动。最初,我们知道末端距矢量变大是由于 Rouse 模式三个最小序列的叠加,即在 x、y、z 方向的极化,因此,当测量样品的摩尔质量低于缠结摩尔质量时,介电正则模式可以看作是原始模式。

由 N_R 个极性序列组成的 Rouse 链,并且每个序列都有纵向分量的偶极距 $p_{\parallel}^{l}$,则总偶极距 p_p 为

$$p_p=\sum_{l=0}^{N_R-1}p_{\parallel}^{l} \tag{8.87}$$

让我们来讨论和时间依赖的介电函数 $\varepsilon(t)$类似的时间范畴内的介电数据的表达式,图 8.7 以示意图的形式给出了常见形状。α 过程和正则模式就象分别在时间 τ_α 和 τ_{nm}的两个连续过程,他们的高度分别对应松弛强度 $\Delta\varepsilon_\alpha$ 和 $\Delta\varepsilon_{nm}$。

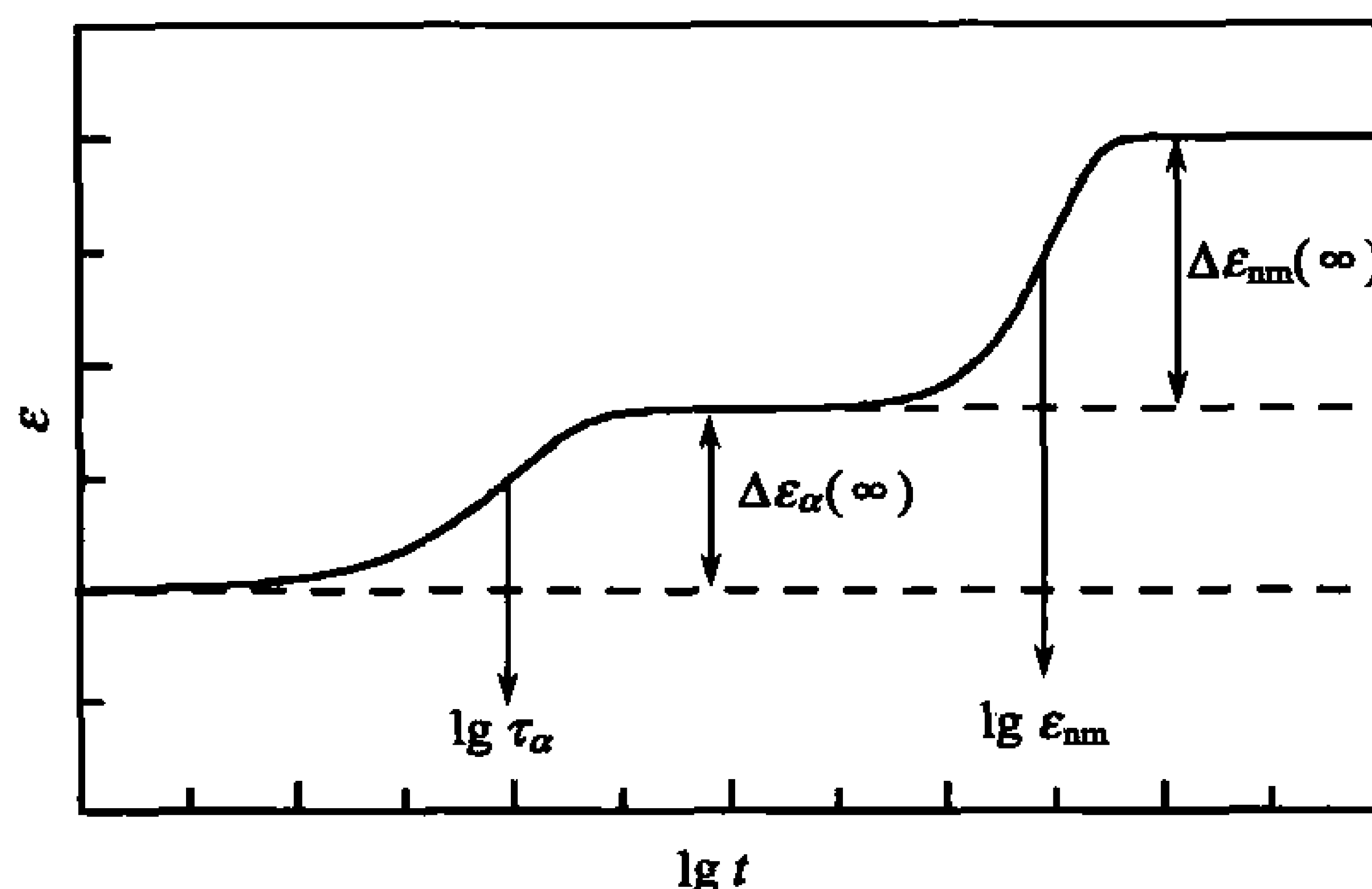


图 8.7　聚异戊二烯时间依赖的介电函数 $\varepsilon(t)$的整体形状表明了 α 过程和简正模式示意图

涨落耗散定理利用式(8.6)和式(8.2)以及下列关系式为与正则模式有关的

$\Delta\varepsilon_{nm}(t)$提供了精确的描述：

$$\langle p_v(0)p_v(t)\rangle = Vc_p\langle p_p(0)p_p(t)\rangle \tag{8.88}$$

假设每个链的运动是独立的，可以得到

$$c_p\langle p_p(0)p_p(t)\rangle = 3kT\varepsilon_0[\Delta\varepsilon_{nm}(\infty) - \Delta\varepsilon_{nm}(t)] \tag{8.89}$$

松弛强度 $\Delta\varepsilon_{nm}(\infty)$遵从：

$$c_p\langle p_p^2\rangle = 3kT\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{nm}(\infty) \tag{8.90}$$

因为

$$\langle p_p^2\rangle = N_R\langle (p_{\parallel}^l)^2\rangle \tag{8.91}$$

和

$$\langle R^2\rangle = N_R a_R^2 \tag{8.92}$$

我们得到

$$\langle p_p^2\rangle = \frac{\langle (p_{\parallel}^l)^2\rangle}{a_R^2}\langle R^2\rangle = \beta^2\langle R^2\rangle \tag{8.93}$$

式(8.93)把高分子不同的偶极距与均方末端距联系起来了，因此，用 R 代替 p_p 可以得到

$$c_p\beta^2\langle R(0)R(t)\rangle = 3kT\varepsilon_0[\Delta\varepsilon_{nm}(\infty) - \Delta\varepsilon_{nm}(t)] \tag{8.94}$$

既然末端距矢量取决于 Rouse 模式的最低序列，应用 Rouse 模型，我们可以通过近似得到时间相关函数：

$$\langle R(0)R(t)\rangle \approx R_0^2\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \tag{8.95}$$

式(8.95)代入式(8.94)得出

$$\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{nm}(t) \approx \frac{c_p\beta^2R_0^2}{3kT}\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\right] \tag{8.96}$$

式(8.96)给出了正则模式下的松弛强度和松弛时间。需要特别注意的是：如图 6.22 所示对于非缠结熔体来说实验测得的 τ_{nm}与摩尔质量的关系为

$$\tau_{nm} \propto M^2 \tag{8.97}$$

上式完全符合 Rouse 理论的预测：

$$\tau_R \propto N^2 \tag{8.98}$$

随后 $m>1$ 的 Rouse 模式对较小质量部分贡献更大，正如 Havriliak-Negami 经验公式所描述的在高频部分导致线性增宽。

结束这部分讨论前我们再给出两点说明，实验上得到的是和频率有关的复杂介电常数而不是 $\varepsilon(t)$，它们之间的转化可以通过应用式(6.31)和式(6.44)直接转化，因此

$$\varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{nm}(\omega) = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{nm}(t))\exp(\mathrm{i}\omega t)\mathrm{d}t \tag{8.99}$$

$$= \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{nm}(\infty)\int_0^\infty \frac{1}{\tau_R}\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\exp(\mathrm{i}\omega t)\mathrm{d}t \tag{8.100}$$

$$= \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{nm}(\infty)\frac{1}{1-\mathrm{i}\omega\tau_R} \tag{8.101}$$

正如所料，得到了德拜过程的表达式。

第二点说明涉及式(8.96)中符号大小顺序的应用，实际上，这个结果不精确，因为我们没考虑可能的**内场(inner field)**效应，极性液体介电函数的完整处理必须考虑外加电场和偶极子处的场效应的差别，这些外场可以很好地修正极性链的动力学，但是，包括这些效应的理论处理不是一件轻松的任务，这不在我们的讨论范围。

8.3　高分子熔体的缠结效应

缠结不但是高分子熔体结构的主要构成因素，而且强烈影响高分子熔体动力学。分子链越多、相对分子质量越大，熔体中分子间的相互穿插就越多，从而形成高分子的缠结。由于分子链是线性连接的，不能互相交叉，因此，链的独立运动将受到限制，这样分子链就不能在所有方向自由运动。

怎样处理这种情况？要认识到一种重要的特殊情况：侧链运动，即垂直于主链的运动。正是这种性能才有可能构建一种简单模型。de Gennes 和 Edwards 抓住这一点才假设链动力学为限制在管中的运动。这种管的构建是通过相邻聚合物被侧链运动阻隔来完成的。由于进行了简化，管子模型可以用来对高分子进行理论分析。我们很快将会发现，这个模型可以在很大程度上对缠结高分子的性质进行定量解释。

我们已经碰到过高分子缠结的情形，特别是以下情况：

(1) 黏弹体时间和频率相关的力学响应函数；

(2) 缠结效应下与相对分子质量相关的黏度变化；

(3) 介电模式下与相对分子质量相关的松弛时间变化。

因为弹性和黏性都与高分子的缠结有关，因此，缠结效应是两方面的。所有实验结果表明高分子的缠结需要一个临界缠结摩尔质量 M_c。低摩尔质量的高分子，即 $M<M_c$，没有缠结效应，但是对于 $M>M_c$ 的高分子不但具有缠结效应，而且是主要效应。所有以长度标度对应摩尔质量的运动建立的性能在高于 M_c 的情况下都受影响。由于高分子的黏度和介电正则模式包含所有分子链，所以影响更大。另一方面，如前所述缠结点之间的链段仍保持 Rouse 动力学特性。

准弹性中子散射实验揭示从自由 Rouse 运动到一定链段长度内限制在管中的运动变化是动力学上的变化，这些实验的优点可以把 1～10nm 范围的空间分辨率和 GHz 范围的频率分辨率结合在一起。另外，该实验是通过把氘代高分子和普通高分子混合在一起进行实验，由于氘和氢对中子的散射能力不同，这样可以直接研究氘代高分子与未氘代高分子共混物中含量少的高分子的特性。这种研究对象通常是氘代高分子为基体中的质子链的“稀溶液”，通过实验可以得到介质的散射规律 $S(q,t)$。$S(q,t)$与时间依赖的相关函数对的质子链单体傅里叶转换 $g(r,t)$为

$$S(q,t)=\int\exp(-\mathrm{i}qr)(g(r,t)-\langle c_m\rangle)\mathrm{d}^3r \tag{8.102}$$

为了更好地理解，可以参阅附录部分方程(A. 34)解释。稀溶液的 $g(r,t)$符合单链单体的相关函数对，因此，通过实验可以得知每根链的运动情况。

如果熔体中链的运动没有限制，相关函数对的长时限制为

$$g(r,t\to\infty)=\langle c_m\rangle \tag{8.103}$$

长时效应的结果是介质散射函数的消失：

$$S(q,t\to\infty)=0 \tag{8.104}$$

如果链的运动受到限制，这种状况就会改变，此时的相关函数对$\langle C_m\rangle$不同于其他全时过程：

$$S(q,t\to\infty)\neq\langle c_m\rangle \tag{8.105}$$

这里距离 r 在受限范围内。如果距离 r 不在此范围内，$g(r,t)$由其他链的贡献决定并且式(8. 104)仍然正确。

图 8. 8 是熔融乙丙共聚物准弹性中子散射的实验结果。图中各曲线是不同散射矢量 q 下得到的。和预测的所有扩散运动一样，衰减时间随 q 的增加而减小。

简易理论分析证明 Rouse 链体系的介质散射规律只能表示为一维函数变量，定义为：

$$u=q^2a_R^2\left[\frac{t}{\tau(\delta=\pi)}\right]^{1/2}=q^2\left(\frac{12kTa_R^2t}{\zeta_R}\right)^{1/2} \tag{8.106}$$

$\tau(\pi)$是式(8. 45)给出的 Rouse 链的最小松弛时间。应用不同变量 u，不同 q 下测得的部分结果变成一主曲线。从短时到 $u=2$ 是类似 Rouse 动力学，所有曲线合在一起就可以用 Rouse 模型预测。然而，时间稍长情形就变了，曲线偏离 Rouse 散射规律，保持水平而非趋于零，和前面解释的一样，这种行为源于受限，起码也是实验范围内的临时受限。因此，这是从 Rouse 动力学到受限运动的明确证据。

有可能从长时域值得到受限范围的大小，实际上，$S(q,t\to\infty)$给出了傅里叶分析的形状。$S(q,t\to\infty)$通过式(8. 107)得到

$$S(q,t\to\infty)=\int\exp(-\mathrm{i}qr)(g(r,\infty)-\langle c_m\rangle)\mathrm{d}^3r \tag{8.107}$$

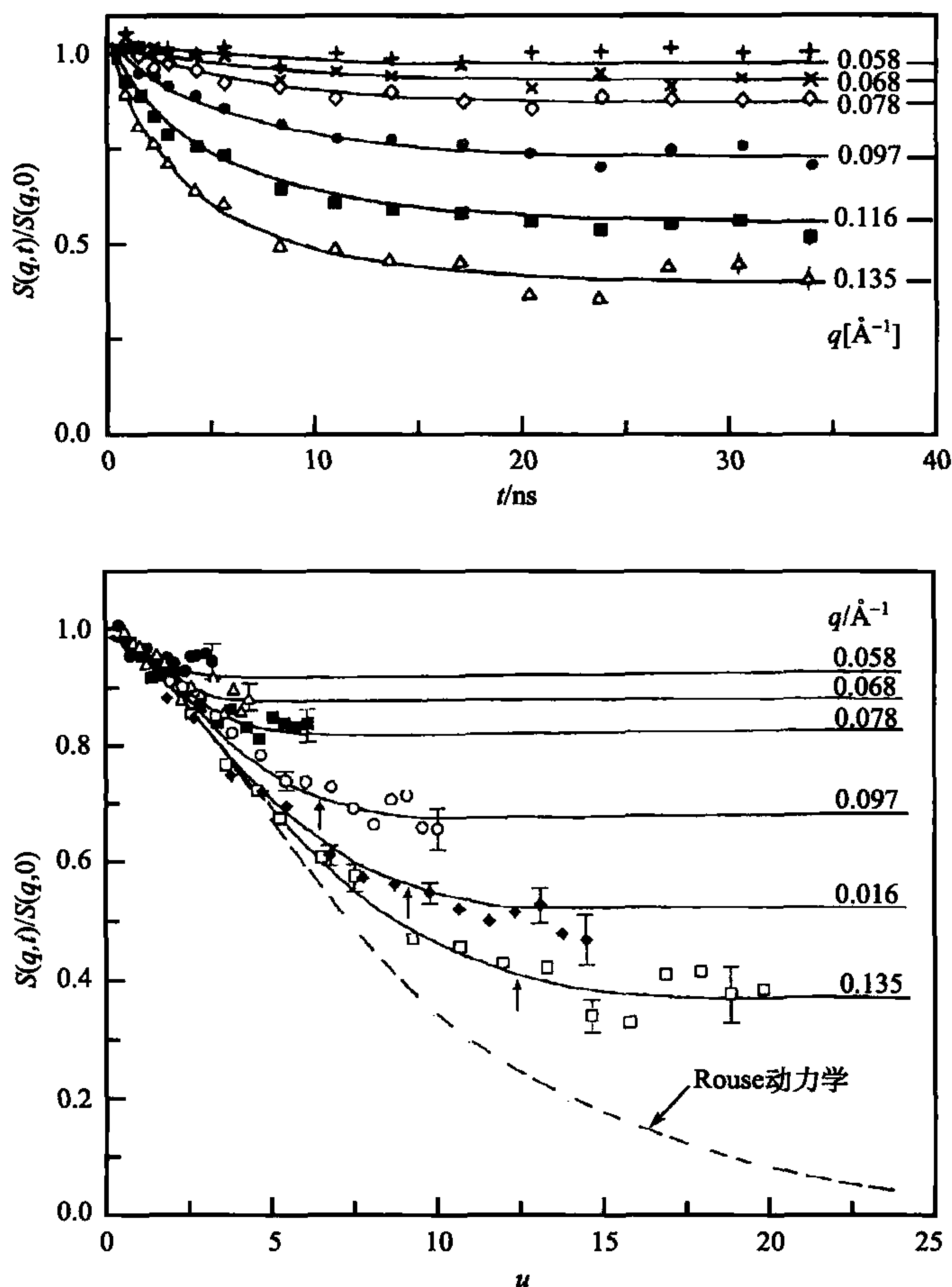


图 8.8　乙丙共聚物在 199℃熔融后的准弹性中子散射实验结果(质子链 10%与氘代基体共混，$M=8.6\times10^4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)，介质散射定律采用如图中所示的散射矢量(上图)，数据处理应用和维数无关的变量 $u=q^2(12kTa_R^2t/\zeta_R)^{1/2}$(下图)[102]

此外，函数

$$g(r,\infty)-\langle c_m\rangle$$

只有当距离 r 在受限范围内才有非零值。因此，根据傅里叶变换从实验测得的 $S(q,\infty)$半高值 Δq 可以估算受限范围的直径

$$d\approx\frac{1}{\Delta q}\tag{8.108}$$

不同温度下的结果如图 8.9 所示。我们注意到 d 随温度的升高而增加，即对运动的限制减弱。

中子散射实验结果表明链的序列低于临界长度时，Rouse 模型仍然适用，这表明缠结高分子与时间相关的剪切模量由三部分组成：

$$G(t) = \Delta G_{\text{mic}}(t) + c_p kT \sum_{m=m'}^{N_R-1} \exp\left(-2\frac{t}{\tau_m}\right) + c_p kTm^* \Phi\left(\frac{t}{\tau_d}\right) \tag{8.109}$$

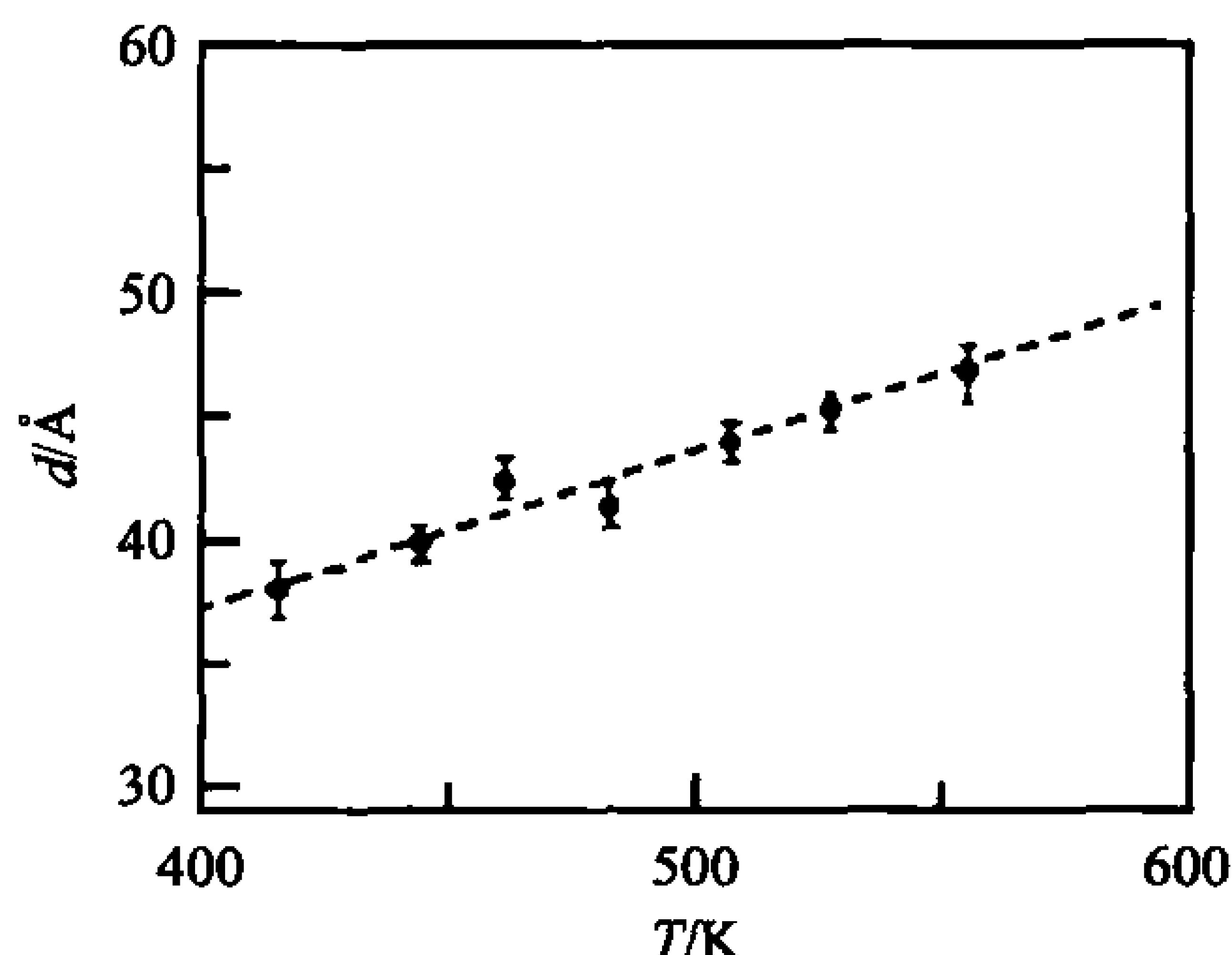


图 8.9　从图 8.8 中曲线的长时间部分得到的受限尺寸 d 的范围

和前面式(8.86)一样，$\Delta G_{\text{mic}}(t)$是由链的化学微结构决定的短时贡献。中间一项可以通过 Rouse 模型给出，表示某段链的动力学，该段链的序列比缠结点之间的链短，但仍足够长以保持高斯链特性。在 Rouse 模式中不受缠结影响的具有最长松弛时间的链的序列 m^* 由式(8.110)给出：

$$\delta_{m^*}(N_{R,c}-1) \approx \pi \tag{8.110}$$

$N_{R,c}$是具有临界摩尔质量 M_c 的链段的 Rouse单元数。通过式(8.38)可以得到

$$m^* \frac{\pi}{N_R-1}(N_{R,c}-1) \approx \pi \tag{8.111}$$

或

$$m^* \approx \frac{N_R-1}{N_{R,c}-1} \tag{8.112}$$

根据式(8.77)，相关松弛时间为

$$\tau_{m^*} \approx \tau_R \left(\frac{N_{R,c}-1}{N_R-1}\right)^2 \tag{8.113}$$

Rouse 模式中不存在 $m<m^*$ 的情况，正如式(8.109)中的第三项所描述的，该情况被其他松弛过程取代。松弛强度与被取代的 Rouse 模式相同，是所有 $m \geqslant m^*$ 的模式衰减以后保持的未松弛强度。相关函数以 $\Phi(t/\tau_d)$的形式写出意味着和 Rouse 模式相似的假设，只被单一特征时间-非缠结时间 τ_d 控制。这里介绍的普适函数 $\Phi(t/\tau_d)$是归一化的，即

$$\Phi(0) = 1$$

τ_d 可以通过对 Φ 的积分得到

$$\int_{t=0}^{\infty} \Phi \mathrm{d}t = \tau_d$$

从实验(如图 6.13 和图 6.14 所示)知道 τ_d 与 M 的关系非常密切

$$\tau_d \propto M^\nu \quad 其中\ \nu = 3 \sim 3.6$$

式(8.109)表明高分子行为的一个主要特征是源自前两项和长时部分在松弛时间谱上形成了一个空隙，这个空隙导致了一个平台区，并且它的延伸取决于比值 τ_d/τ_{m^*}，该比值与摩尔质量的关系为

$$\frac{\tau_d}{\tau_{m^*}} \approx \frac{M^\nu}{M_c^\nu} \tag{8.114}$$

当 $\tau_d \approx \tau_{m^*}$ 时，$M \approx M_c$。

通过式(6.107)得到

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t)\,\mathrm{d}t \tag{8.115}$$

把式(8.115)代入式(8.109)可以用来考察缠结对黏度的影响。省略短时部分 $\Delta G_{\mathrm{mic}}(t)$ 后，我们发现剪切黏度可以通过松弛强度与 Rouse 模式和解缠结过程的平均松弛时间得到

$$\eta_0 = c_p kT[(N_R - m^*)\tau_a + m^*\tau_d] \tag{8.116}$$

或

$$\eta_0 = G(0)\left(\frac{G(0) - G_{pl}}{G(0)}\tau_a + \frac{G_{pl}}{G(0)}\tau_d\right) \tag{8.117}$$

式中，G_{pl} 表示稳定模量；τ_a 是 Rouse 模式部分的平均松弛时间，与具有 N_R(N_R 等于 $N_{R,c}$)分子链的 Rouse 系统的平均松弛时间一致。式(8.117)右边第一项为常数，因此我们得到与摩尔质量有关的缠结熔体的黏度表达式为

$$\eta_0 = \beta_1 + \beta_2\tau_d(M) = \beta_1 + \beta_3 M^\nu \tag{8.118}$$

当高摩尔质量的部分 $M \gg M_c$ 时，有

$$\eta_0 \propto \tau_d \propto M^\nu \tag{8.119}$$

蛇行模型

始于管子的概念和考虑到受限分子链的运动，Doi 和 Edwards 建立了众所周知的**蛇行模型(reptation model)**，该模型的假设如图 8.10 所示。由于直接施加了管子的影响，链运动可以看成是由完全不同的两部分构成。首先，存在一种由于管子的碰撞而取向的快速蠕动运动，在运动谱上对应着 Rouse 部分。利用这种快速运动几个循环的平均值就可以确定沿管子方向单体的平均位置，如图 8.10 中管子中心的黑线所示，这条线称作**原始通道(primitive path)**，它描述了以管子做模型和缠结点的拓扑结构相容的高分子链的端基间的最短通道。运动的第二部分是与时间有关的原始通道的演变，正是这个过程导致了链的解缠结。Doi-Edwards 理论偏重于后一种机理，因此在熔体中高分子的受限运动问题就变成了时间相关的原始通道问题。

真实的高分子链和原始通道一样都代表无规线团，它们的末端距相同，因此

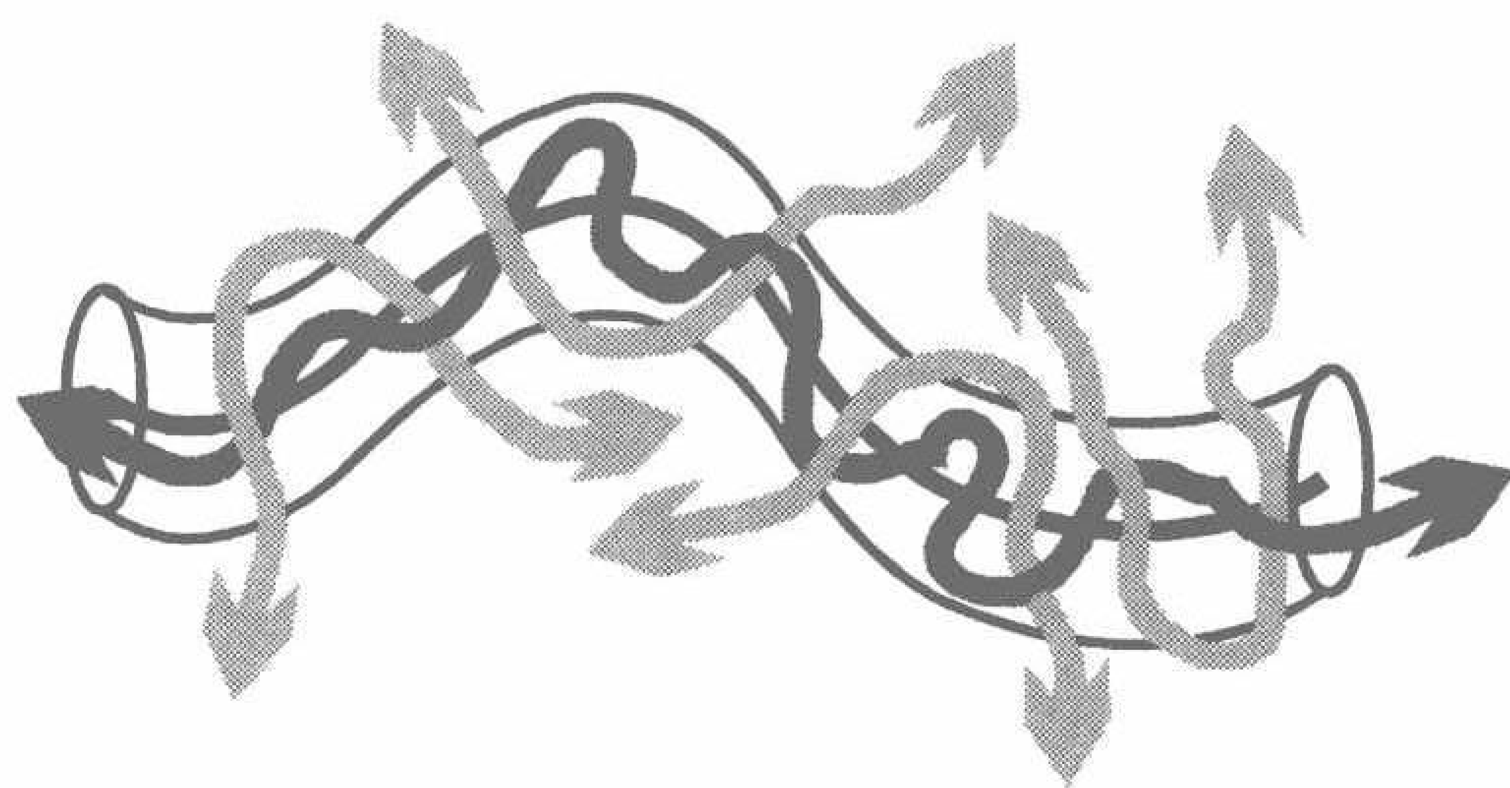


图 8.10　由于管和高分子链的缠结而约束高分子链运动的侧面模型：原始通道(黑色连线)取决于管内的快速平均蠕动

$$R_0^2 = N_R a_R^2 = l_{pr} a_{pr} \tag{8.120}$$

这里我们介绍了原始通道的长度曲线 l_{pr} 和相关序列长度 a_{pr}，a_{pr} 表征原始通道的刚硬度并取决于缠结网络的拓扑结构。

如蛇行模型描述的一样，解缠结过程可以用图 8.11 的示意图表示。一个物体与原始通道有关的动力学过程的**原始链**(**primitive chain**)运动可以描述为沿着其轮廓的扩散，即所谓的**蛇行**(**reptation**)。与空间结构和拓扑结构无关的线性扩散系数从**爱因斯坦方程**(**Einstain relation**)推导得出，标记为 $\hat{D}$，因此

$$\hat{D} = \frac{kT}{\zeta_p} \tag{8.121}$$

ζ_p 为链的摩擦系数，因为管内没有缠结，因此 ζ_p 等于所有珠子的摩擦系数之和

$$\zeta_p = N_R \zeta_R \tag{8.122}$$

所以

$$\hat{D} = \frac{kT}{N_R \zeta_p} \tag{8.123}$$

如图 8.11 所示，扩散运动导致链的持续解缠结。如果链的一部分离开了原来的管子，管子空出的部分就被别的链填充而消失。这个过程的结果就是原始管子的持续缩短，同时持续增加链的重取向，当原始管子消失了，解缠结的过程也就结束了。

解缠结需要的时间是可以预测的，为了解缠结，链的扩散需要通过距离 l_{pr}，即原始通道的原始长度，因此需要的时间为

$$\tau_d \approx \frac{l_{pr}^2}{\hat{D}} \tag{8.124}$$

根据式(8.120)和式(8.123)可以得到与摩尔质量有关的解缠结时间：

$$\tau_d \propto \zeta_R N_R^3 \tag{8.125}$$

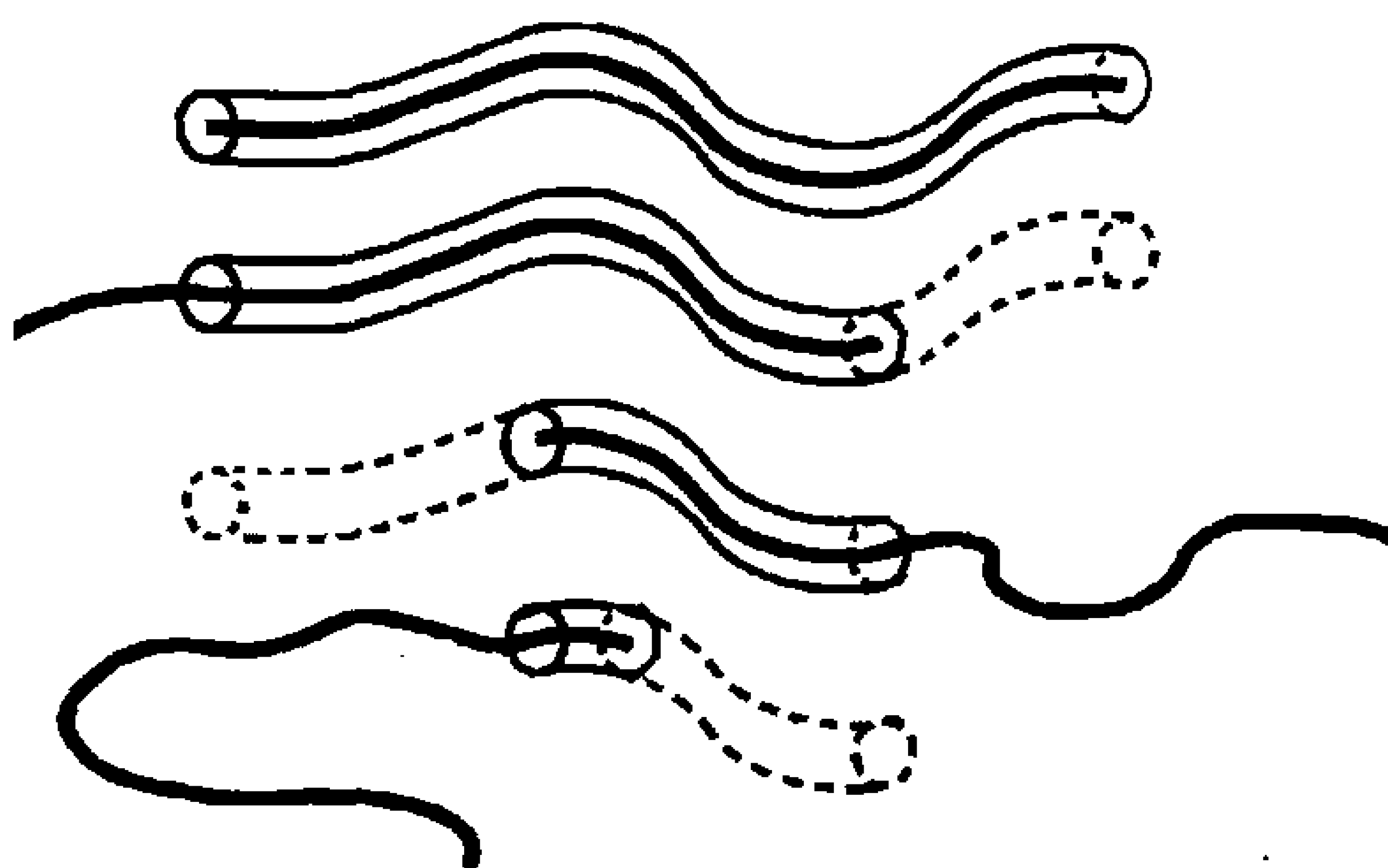


图 8.11　蛇行模型：管子的破裂源于原始链的蛇行运动，运动过后空出的管子模型部分随即消失

因为黏度取决于 τ_d，蛇行模型的预测还可以写为

$$\eta_0 \propto N_R^3 \propto M^3 \tag{8.126}$$

式(8.126)在高摩尔质量范围内和图 6.14 中的实验结果吻合得非常好。对于图 6.14 和图 6.13 中的中等摩尔质量范围的偏差有多种解释，一般来说，这种情况下的偏差是由于该摩尔质量范围的管子不够稳定引起的，取决于原始通道的波动和受缠结约束的伸直长度在相关链的扩散过程中也许会释放，这两种效应都会加速链的运动。

Doi 和 Edwards 更加详细地分析了对原始链解缠结过程的描述，和 Rouse 运动类似，解缠结过程的动力学也可以用几个独立模式的叠加来表示，只有解缠结时间 τ_d 作为时间常量来考虑，并且以此作为整个过程的时间标度，在 Doi-Edwards 的处理中，τ_d 定义为最长的松弛时间，在剪切区与时间相关的剪切模量的计算表达式的形式为

$$G = G_{pl}\Phi\left(\frac{t}{\tau_d}\right) \tag{8.127}$$

和

$$\Phi = \frac{8}{\pi^2}\sum_{\text{odd } m}\frac{1}{m^2}\exp\left(-\frac{m^2}{\tau_d}t\right) \tag{8.128}$$

把爱因斯坦方程代入式(8.121)得到的管子中的线性扩散系数也可以用作高分子熔体，不过此时不存在缠结，我们称之为 D 并发现：

$$D = \frac{kT}{\zeta_p} = \frac{kT}{N_R\zeta_R} \propto \frac{1}{M} \tag{8.129}$$

怎样把上述结果加以修饰使之能够应用到缠结熔体？蛇行模型给出了答案。在解缠结过程中高分子的摩尔质量中心沿着原始通道移动，因此导致下列均方

取代：

$$\langle \Delta r_c^2 \rangle \approx R_0^2 = l_{pr} a_{pr} \tag{8.130}$$

由于扩散系数是三维的，通常可以由下面方程给出：

$$D = \frac{\langle \Delta r_c^2 \rangle}{6\Delta t} \tag{8.131}$$

因此，可以得到

$$D \propto \frac{l_{pr} a_{pr}}{\tau_d} \propto \frac{N_R}{N_R^3} \propto \frac{1}{M^2} \tag{8.132}$$

根据蛇行模型，从非缠结到缠结高分子熔体的转变应该有一个与之对应的幂指数形式的扩散系数的改变，$D \propto M^{\nu}$，其中 ν 从 -1 变成 -2。

正如图 8.12 所示式(8.132)与实验结果符合得很好。这里氘代聚乙烯在普通聚乙烯中的扩散系数是用红外显微镜测得的，红外对这两种组成的区分是利用了两种样品在红外光谱中不同的振动性质。浓度分布曲线可以通过红外吸收测得，根据浓度分布曲线随时间的演变，即分别由侧面接触的两种不同组分的膜扩散过程确定扩散系数。图 8.12 中左侧的曲线是两种组分的典型浓度分布图，左侧的曲线是两膜的界面开始的浓度分布，右侧的结果是后期的演变。实验是通过一系列不同分子量的氘代聚乙烯完成的，右侧的图表明在 $T=176$℃得到的扩散系数，虚线的斜率完全符合理论预测。

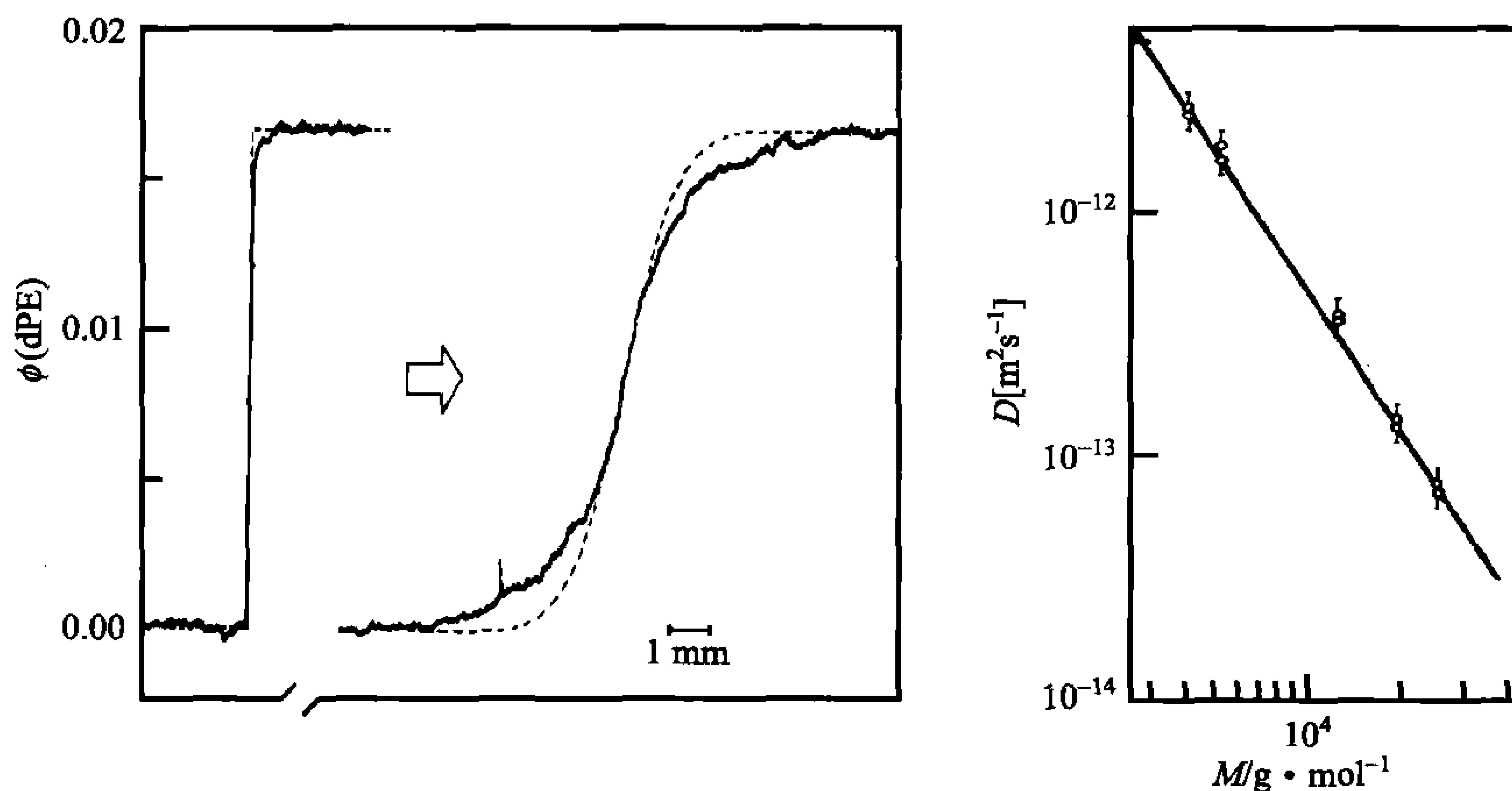


图 8.12 通过显微镜用红外吸收测得的氘代 PE 链在 PE 基体中的扩散系数：浓度图 $\phi(x)$ 分别在扩散混合的初期和后期得到(虚线是单分散组分的计算结果，实验和计算的偏离是由于样品的分散性引起的)(左图)；$T=176$℃时的扩散系数是从不同摩尔质量的 d-PE 一系列实验中得出的(右图)，连线符合幂指数函数 $D \propto M^{\nu}$[103]

另一个漂亮的实验令人信服地支持蛇行模型，荧光显微镜可以用来直接观测荧光标记的单链运动，这一技术应用在浓缩的单分散 DNA 分子溶液中有一超高相对分子质量对应长度为 100μm 的分子的体系中，有涂层的直径为 1μm 的聚苯乙烯圆球附着在分子链一端，并且可以通过光学镊子的帮助进行操纵和移动，实验中把实验链迅速拖到这一端，其松弛结果如图 8.13 所示，我们可以发现链的回弹严格遵从分子链原始构象形成的轨迹，即回弹发生在管子范围内，这样就有了高分子体系中的管状约束的证据，并且这种约束能长期稳定存在。

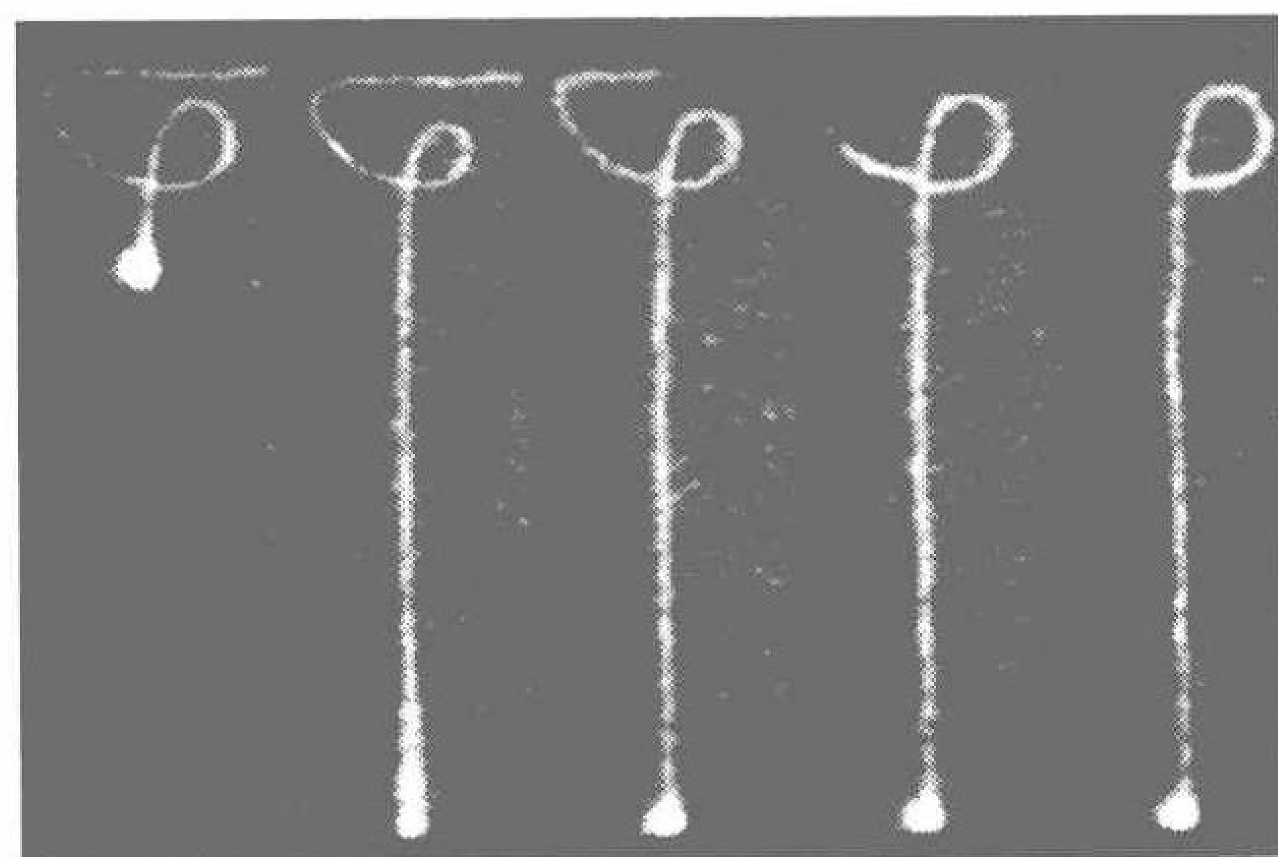


图 8.13 荧光染色的 DNA 链包埋在未染色的浓缩分子溶液中的系列照片：初始构象(左图)、由于链端珠子的快速运动而使得分子链部分伸长(左二)、分子链在管中的蛇行运动导致链的回缩(从左到右的图片)(Science，264：819，1994)

8.4 溶液黏度

讨论过了高分子熔体的链动力学，我们将在这部分讨论高分子溶液的链运动和相关黏度性质。我们将会看到这里的扩散系数不能用熔体中的扩散系数方程来描述，而是用式(8.133)表达：

$$D \propto \frac{kT}{\eta_s R} \propto M^{-v} \tag{8.133}$$

良溶剂中 $v=3/5$，定性差别的原因主要是**流体力学相互作用(hydrodynamic interactions)**效应，这种相互作用把分子链转变成了一个封闭的体系而不能让溶剂穿透，与溶解相同质量的分散胶体相比，高分子溶液的黏度更大。聚电解质溶液具有独特效应，在很稀的溶液中也能发现很强的链内静电相互作用，这种作用改变了扩散运动的特征，同时极大地提高了溶液的黏度。

8.4.1 中性高分子:流体动力学作用

首先考虑内部硬性胶体粒子悬浮在液体中的情况。利用外力可以让粒子运动，这种运动无可避免地要影响到周围的液体，强行从运动着的胶体粒子的前面把溶剂取代到其后面的结果是搅动了更大的区域。要保持恒定的速率，应产生在稳态条件下与粒子一起运动的流场，如图 8.14 所示，胶体粒子运动方向是主要组成。由于流场是非均相的并且存在速度梯度，因此能量是耗散的，作用在粒子上的力提供了运动动力。

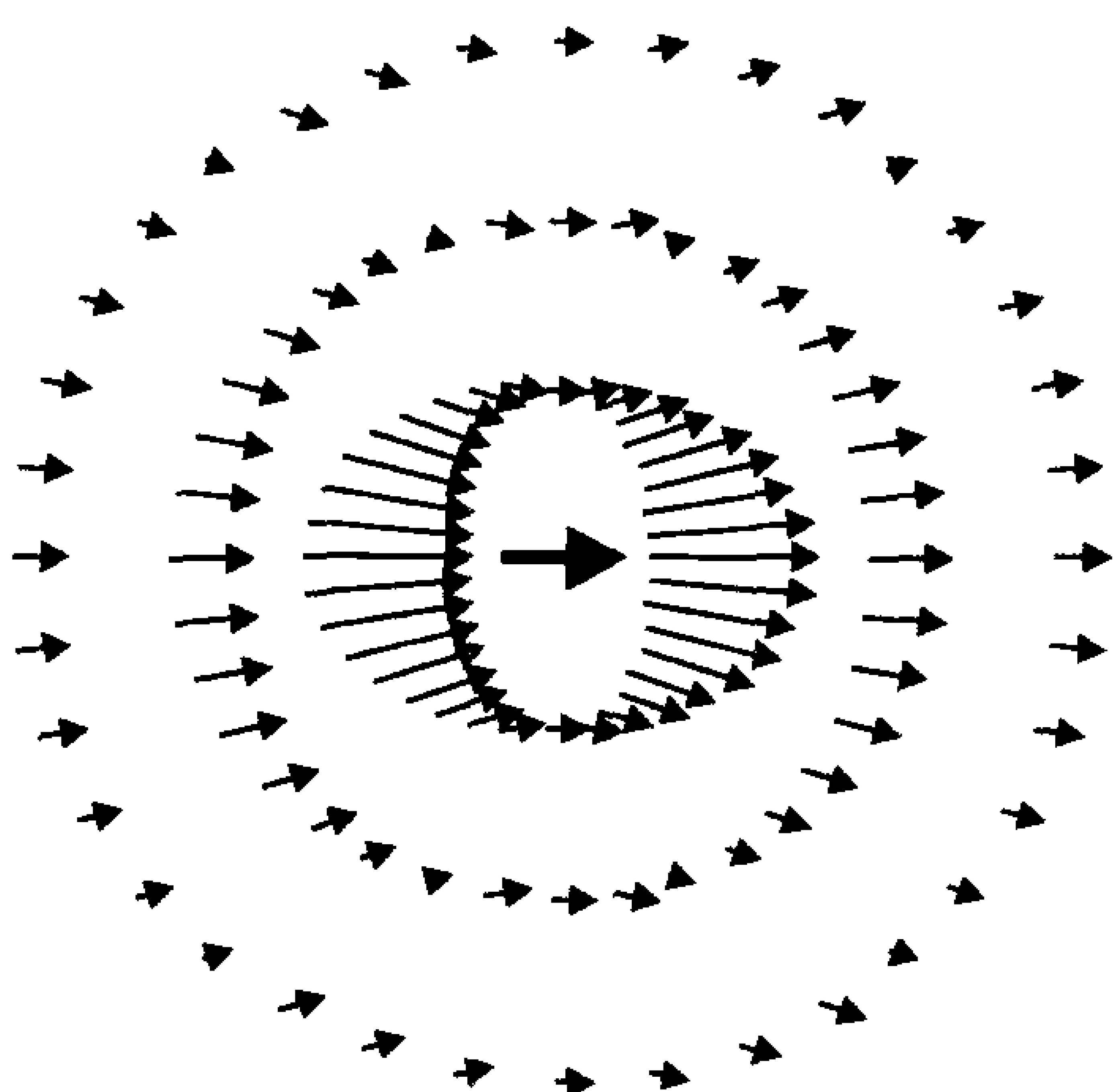


图 8.14　外力作用下，液体中悬浮球体粒子的运动而产生的流场[式(8.147)]（中心的大箭头表示外力）

我们可以更加详细地分析该力，首先从平行平板以固定速度 v_x 相对移动产生的简单剪切流开始，如图 8.16 所示，这里涉及线形速度分布，该过程需要的力为

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = fv_x = \eta_s \frac{\partial v_x}{\partial z} L_x L_y \frac{\partial v_x}{\partial z} L_z = \eta_s v \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 \tag{8.134}$$

式中，η_s 为流体的黏度；L_z 为液体层的厚度；乘积 L_xL_y 为平板面积。方程右侧的表达式说明单位体积力的耗散正比于 η_s 和速度梯度的平方，这里的结果是针对具有固定速度梯度的粒子这种情况而言。理论上，对于普通的、具有非固定速度梯度的任意流体的耗散能量表达式为(我们按照惯例把多级求和变成了积分)：

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = \eta_s \int_v \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \mathrm{d}^3 r \tag{8.135}$$

由以恒定速度为 u 的液体牵引粒子而产生的流场 $v(r)$ 可以用式(8.136)表达：

$$v(\Delta r) = H(\Delta r) u \tag{8.136}$$

不同分量可以记为

$$v_i(\Delta r) = H_{ik}(\Delta r) u_k \tag{8.137}$$

其中，$\Delta r = r - r_c$，它表示胶体 r 和 r_c 之间的距离。应用了 Δr 意味着流场和粒子一起运动，即在粒子固定的坐标系中保持稳态流动。当恒定速度为 u 时，张量 H 决定了速度场。在式(8.135)中的速度梯度张量可以通过微分计算得到：

$$\frac{\partial v_i}{\partial r_j} = \frac{\partial}{\partial \Delta r_j} H_{ik}(\Delta r) u_k = h_{ijk}(\Delta r) u_k \tag{8.138}$$

这里我们引入了组分 h_{ijk} 的一个三级张量，表达式是线性**牛顿液体(Newtonian liquids)**，起码在常规速度下，所有低相对分子质量的液体具有牛顿流体的行为，把式(8.138)代入式(8.135)通过对整个流场的积分可以得到耗散能量：

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = \eta_s \int_v h_{ijk} h_{ijl} u_k u_l \mathrm{d}^3 r = \eta_s u_k \beta_{kl} u_l \tag{8.139}$$

同样，这里针对具有一定形状和尺寸的粒子引入了组分 β_{kl} 的张量。

牵引粒子的能量由施加在粒子上的力提供：

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = f \cdot u = f_l u_l \tag{8.140}$$

对比式(8.139)和式(8.140)，可以得到

$$f_l = \eta_s u_k \beta_{kl} \tag{8.141}$$

因此，u 和 f 是线性关系。力和速度无需相互平行，但是运动着的球是对称的，我们的讨论也是针对这种情况，这里张量 β_{kl} 变成了标度参数 β，因此

$$f = \eta_s \beta_u \tag{8.142}$$

和产生速度的力有关的比例常数称作**摩擦系数(friction coefficient)**ζ：

$$\zeta = \beta \eta_s \tag{8.143}$$

为了计算球形胶体的摩擦系数，需要求解 Navier-Stokes 方程，而求解方程还要满足边界条件：粒子周围的液体层附着在粒子的表面并且具有和粒子相同的速度。这个问题很早以前就被斯托克斯解决了，其结果是一个著名的方程：

$$\zeta = 6\pi R \eta_s \tag{8.144}$$

它表明球形标度的摩擦系数与半径 R 呈线性关系。当所研究的粒子是均同的，具有任意结构的时候，用**等效球(equivalent sphere)**来代替是非常方便的，此时需要定义一个**流体力学半径(hydrodynamic radius)**R_h：

$$R_\mathrm{h} = \frac{\zeta}{6\pi\eta_s} \tag{8.145}$$

根据定义，R_h是与已知胶体具有相同摩擦系数的球形粒子的半径。

现在让我们重新回过头来看图 8.14 描述的流场，实际上它表示的是 Oseen 最初的计算结果，Oseen 通过液体以力 f 牵引的点状粒子产生的场进行推导，事实也证明了这种处理方法的正确性，下面的解析式给出了流场 $v(\Delta r)$和 f 的关系：

$$v(\Delta r) = \frac{1}{8\pi\eta_s}\left(\frac{f}{\Delta r} + \frac{(f \cdot \Delta r)\Delta r}{\Delta r^3}\right) \tag{8.146}$$

或者采用张量表示：

$$\begin{aligned} v_i &= \frac{1}{8\pi\eta_s}\left(\delta_{ij} + \frac{\Delta r_i \Delta r_j}{\Delta r_k \Delta r_k}\right) f_j \\ &= H_{ij}^{\mathrm{O}} f_j \end{aligned} \tag{8.147}$$

H_{ij}^{O} 为 **Oseen 流体力学相互作用张量(Oseen hydrodynamic interaction tensor)**。一般情况下，存在流场 $v_0(\Delta r)$和随液体运动的悬浮粒子，当有外力 f 作用在粒子上时，就产生了扰动 $v_d(\Delta r)$，这就对 $v_0(\Delta r)$产生了叠加，因此流场变为

$$v(r) = v_0(r) + v_d(\Delta r) \tag{8.148}$$

Oseen 张量可以精确地描述 $v_d(\Delta r)$。

Oseen 结果的关键之处在于预测了与距离相关的扰动衰减，这意味着流体力

学相互作用本质上是长程和强效应。本质上是粒子簇的结果，由于在力的方向上的流体包含主要组成，因此一个簇中的所有粒子在运动中相互支持。其结果是和流场存在相互作用的粒子簇[即和**流体力学相互作用(hydrodynamic interaction)**匹配]要比相同外力作用下的单个粒子运动得快。高分子溶液中又能发生什么呢？答案是显而易见的。组成线团的单体所拥有体积的直径定义为 R_g，单体之间通过流体力学相互之间具有很强的相互作用。确实，这种相互作用是如此之强，以至于线团区域内的溶剂分子被迫随链段一起运动，因此，线团可以看作是密闭的。所以，溶剂中的高分子的行为类似硬球，流体力学半径 R_h 非常重要。

完全可以在理论上对这一现象进行详细描述，这一工作最初是 Kirkwood 和 Risemann 完成的，他们的结果把流体力学半径和高分子链的回转半径 R_g 通过下式联系起来了：

$$R_h \approx \frac{2}{3} R_g \tag{8.149}$$

或者高分子的摩擦系数 ζ_p 与 R_g 之间的关系：

$$\zeta_p = 4\pi\eta_s R_g \tag{8.150}$$

爱因斯坦关系式把胶体的摩擦系数与其扩散系数关联，将其应用到式(8.150)，我们得到溶液中高分子的扩散系数：

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta_s R_g} \tag{8.151}$$

如果单体的有效长度、聚合度和摩尔质量已知，式(8.151)给出了确定高分子链的回转半径的一种方法，这种方法需要通过动态光散射测定 D。通常通过介质散射定律 $S(q,t)$测定的结果和前面讨论的准弹性中子散射类似，只不过在空间和时间上的分辨率不同。图 8.15 给出了一个例子，图中的结果是通过测定聚苯乙烯的甲苯稀溶液得到的。

这个结果可以做如下解释：首先注意到，在由波长决定的空间分辨率条件下，高分子被看作点，因此，高分子稀溶液构成了相互独立的点状胶体体系。介质散射定律与单链高分子质量中心的运动关联，就像自相关部分描述的时间相关函数 $\hat{g}(r,t)$[对比附录部分方程(A.32)]。扩散胶体的 $\hat{g}(r,t)$为

$$\hat{g} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \tag{8.152}$$

这是扩散运动基本微分方程的解：

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{g}(r,t) = D\Delta\hat{g}(r,t) \tag{8.153}$$

初始条件为

$$\hat{g}(r,t=0) = \delta(t) \tag{8.154}$$

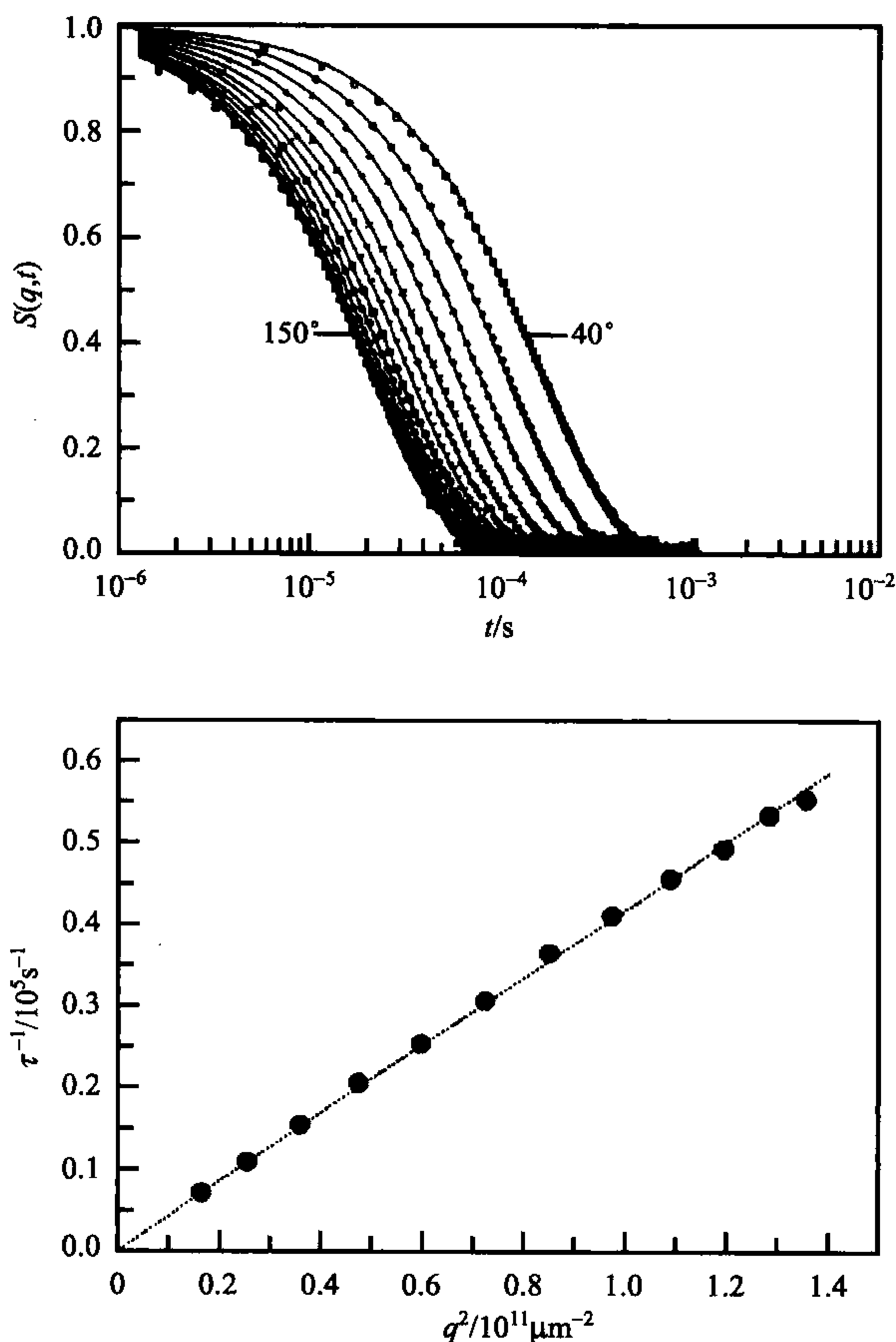


图 8.15　聚苯乙烯($M=4.9\times10^4\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，$c_w=0.053\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)溶解在二噁烷中的动态光散射实验结果：散射角 $2\theta_B=40°\sim150°$(步长为 10°)范围内的介质散射定律 $S(q,t)$(上图)，q 依赖的衰减速率 τ^{-1}(下图)[104]

因此，介质散射定律为

$$S(q,t)=\int_v \exp(iqr)\hat{g}(r,t)\mathrm{d}^3r$$
$$=\exp(-Dq^2t) \tag{8.155}$$

式(8.155)表明是一个指数衰减，图 8.15 的实验结果也证实了这一点。扩散运动的特征就是松弛速率随散射矢量的平方线性增加，扩散系数 D 是一个比例常数，这一点也如图中所示。

特征黏度

其次，一种更简单的测定流体力学半径的技术是黏度测定法。一般情况下，悬

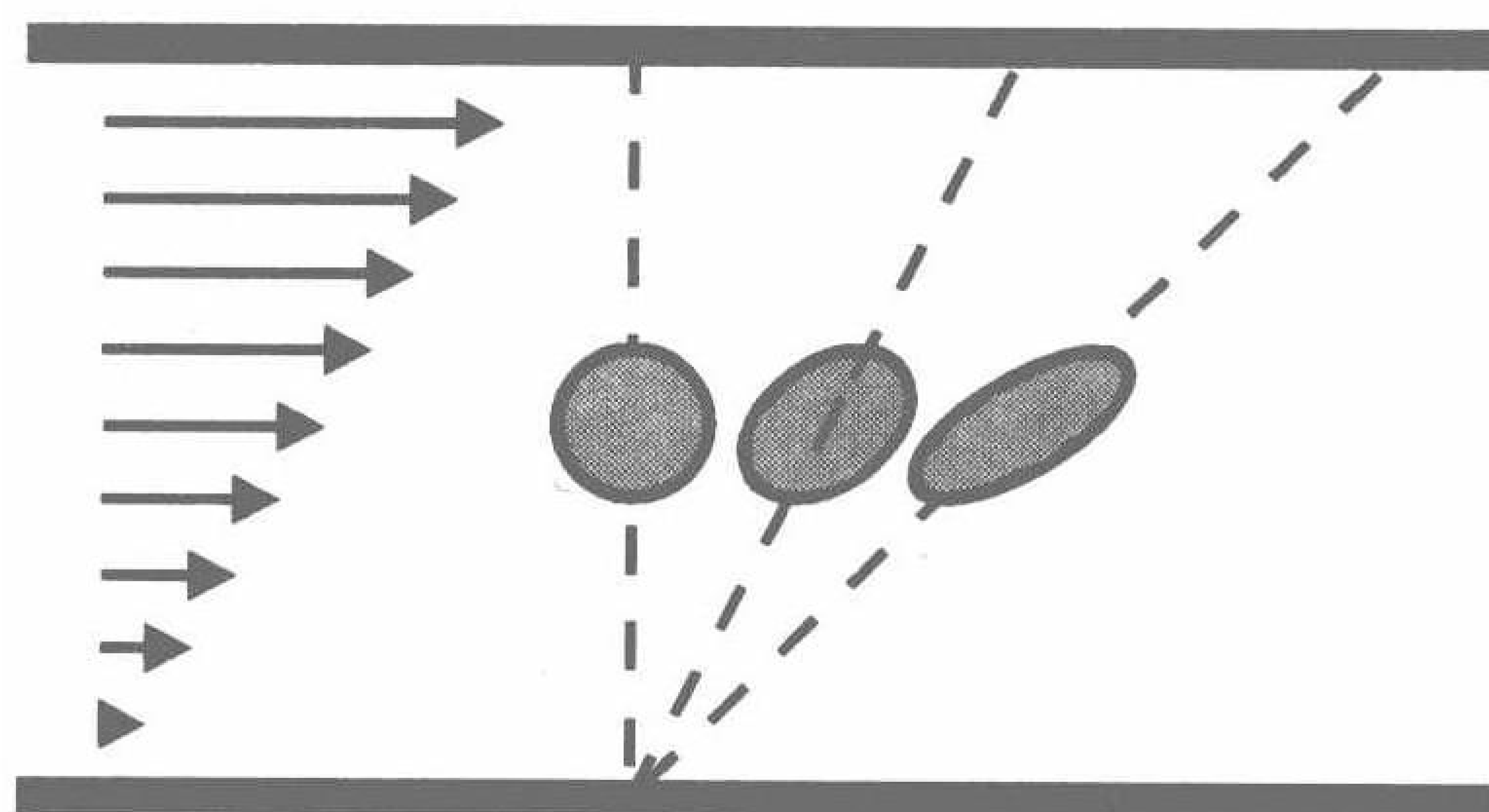


图 8.16 简单剪切流动作用下球体元素在液体中的平移、转动和变形

浮的胶体或者溶解的高分子都会导致所测得的宏观黏度的增加，如图 8.16 所示，当考虑简单剪切的情形，就可以很容易理解这种效应的主要原因。我们选择球体作为液体单元，该单元随流场而变。如果用硬球形胶体取代这个体积单元，平移和转动仍然存在，但是形变是不可能的。硬球不能发生形变，必须保持流场的线性特征，这就导致球的周围有一个额外的局部流动。该局部流动与高的速度梯度有关，从而导致额外的能量耗散。在移动上平板的力增加时，和纯溶剂在相同平板移动速度相比，这种因额外的能量耗散所需要增加的力就变得明显。如果测量该力，再应用纯流体方程，可以推导出**表观黏度(effect macroscopic viscosity)**η：

$$f = \eta L_x L_y \frac{\partial v_x}{\partial z} \tag{8.156}$$

我们感兴趣的量是 η 与纯溶剂黏度之间的差别，即超额黏度：

$$\eta = \eta_s(1 + \gamma\phi + \cdots) \tag{8.157}$$

展开变量 ϕ 表示球的体积分数，γ 是数值因子($\gamma=2.5$)。这个结果极其简单，正如式(8.157)表明的，无论球的大小和数量如何，超额黏度只与球的体积分数有关。

因为高分子溶液中高分子的行为像硬的密闭的球，根据流体力学半径给出其体积，可以把式(8.157)应用到高分子溶液。详细的理论处理需要做一定的修饰，因为在实际应用中发现黏度测量中的流体力学半径与扩散常数有出入，后者通过式(8.149)给出，而黏度测量必须以式(8.158)为基础：

$$R_h \approx \frac{7}{8} R_g \tag{8.158}$$

式(8.157)中的 ϕ 为

$$\phi = c_p \frac{4\pi}{3} R_h^3 \approx c_p \frac{7\pi}{6} R_g^3 \tag{8.159}$$

在关于高分子溶液的工作中为了定义超额黏度需要用到一个特殊量，这就是**特征黏度(intrinsic viscosity)**，用[η]表示。[η]的定义为

$$[\eta] = \lim_{c_w \to 0} \frac{\eta_s}{c_w} \tag{8.160}$$

同时

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \tag{8.161}$$

因此包括一个防止高分子浓度等于零的限度，η_r 是约化的**超额黏度(reduced excess viscosity)**。应用式(8.157)，特征黏度遵从：

$$[\eta] = \frac{\gamma\phi}{c_w} \tag{8.162}$$

因为

$$c_p \propto \frac{c_w}{M} \tag{8.163}$$

所以，通常为

$$R_g \propto aN^\nu \propto a\left(\frac{M}{M_m}\right)^\nu \tag{8.164}$$

当 $a=a_F$，$\nu=3/5$ 时，为良溶剂中的分子链，

当 $a=a_0$，$\nu=1/2$ 时，为 θ 溶剂中的分子链。

因此，特征黏度变为

$$[\eta] = \text{const}\,\frac{a^3}{M}\left(\frac{M}{M_m}\right)^{3\nu} \tag{8.165}$$

式(8.165)通常表示为

$$[\eta] = KM^\mu \tag{8.166}$$

因此，通过比较可以得到指前因子

$$K = \text{const}\left(\frac{a}{M_m^\nu}\right)^3 \tag{8.167}$$

和指数

$$\mu = 3\nu - 1 \tag{8.168}$$

式(8.166)叫做 **Mark-Houwink-Sakurada 方程(Mark-Houwink-Sakurada relation)**。该方程与实验结果相吻合。图 8.17 列举了聚异丁烯在两种不同溶剂中的数据作为示例。

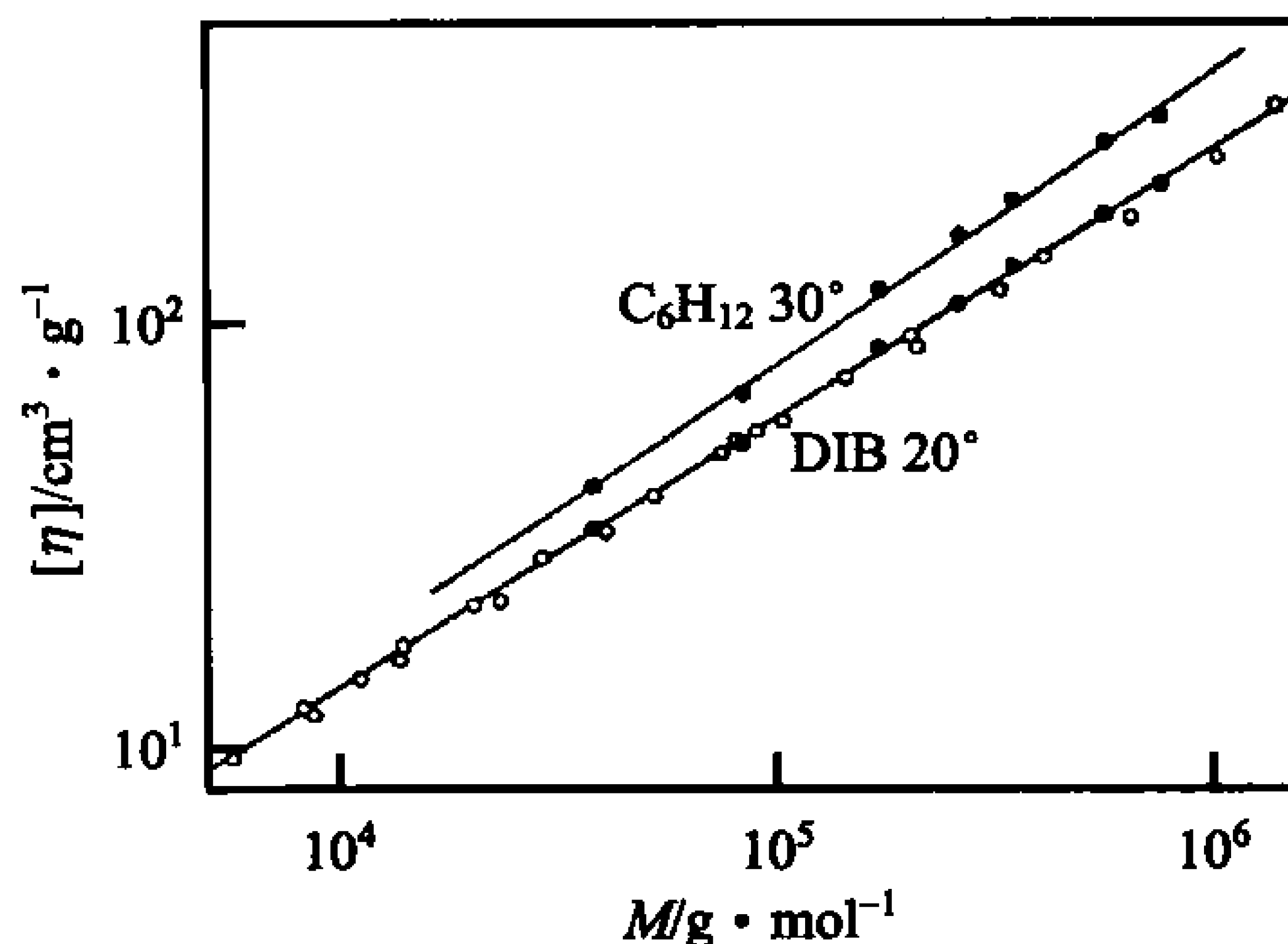


图 8.17　聚异戊二烯在二异丁烯(20℃)和环己烷(30℃)中的特征黏度和摩尔质量的关系[105]

通过测定与摩尔质量有关的$[\eta]$可以区分理想链和伸展链。当指数 $\mu=0.5$ 对应 $\nu=0.5$ 时，为理想链；当为更高的值时，为伸展链；当指数 $\mu=0.8$ 对应$\nu=0.6$ 的极值时，为超高分子量的伸展链。另外，指前因子 K 可以用来

确定链的硬度，以有效单体长度 a 表示。因为式(8.167)中的常数已知，因此 a 可以通过推导求得，特别是在 θ 溶剂中测得$[\eta]$以后，就能够确定式(2.32)中的比值 $C_\infty = a^2/a_b^2$。

高分子-溶剂体系中的 K 和 μ 一旦确定，就会发现 μ 处于理想链和伸展链之间，样品的摩尔质量可以通过测定特征黏度得到。由于以上关系，黏度测定成为一种简便而常用的标准分析手段。

特征黏度涉及对高分子溶液零浓度的限制，因此只针对完全孤立的高分子链的溶液黏度效应。在一定浓度的高分子溶液中高分子链发生部分重叠，从而导致约化超额黏度的增加。这种增加为

$$\eta_r = [\eta] + \beta_H[\eta]^2 c_w + \cdots \tag{8.169}$$

系数 β_H 为 **Huggins 常数(Huggins constant)**。

8.4.2 聚电解质:库仑作用

毋庸置疑，聚电解质溶液中因为静电力产生的链的伸展和链内有序运动伴随特殊的动力学。强的库仑力作用通常会加速链运动，这比中性高分子稀溶液中由熵和焓驱动的扩散运动要强得多。另外，多种运动变成协同运动，聚离子和移动的反离子的运动模式也是协同模式，聚离子和反离子各自的浓度涨落必然直接导致电荷密度的涨落和衰减。

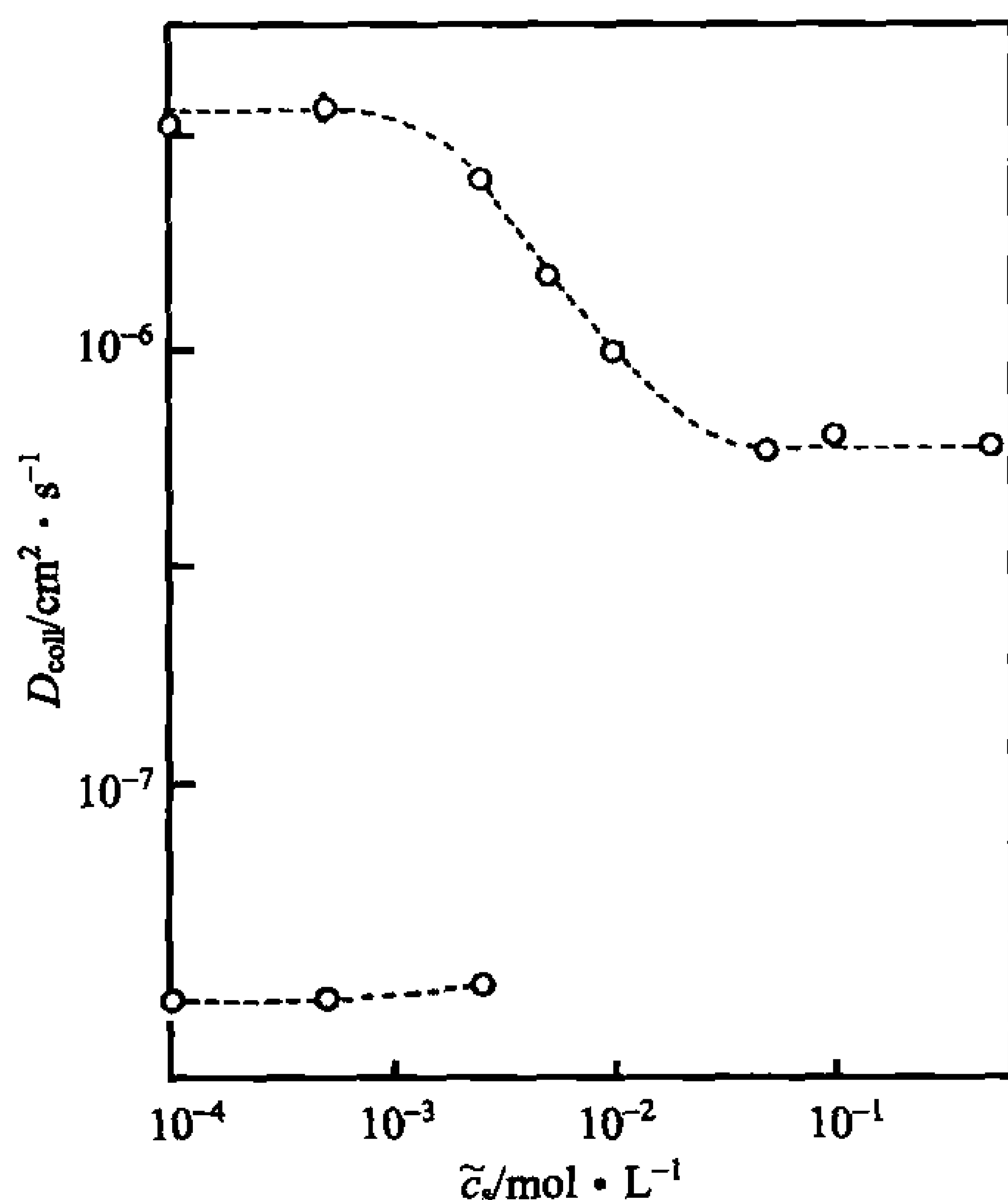


图 8.18　聚苯乙烯磺酸钠水溶液动态光散射实验结果：总扩散系数 $D_{coll} = \tau^{-1}/q^2$ 随氯化钠含量的变化，在低盐浓度 $\tilde{c}_s$ 时出现了缓慢模式[106]

如图 8.18 所示，动态光散射提供了观察这些涨落的手段。选定涨落的每种散射矢量 q 随衰减时间 τ 的变化(波矢 $\kappa = q$)都可以进行测定。无论是独立运动，还是协同运动，液体中的粒子运动都是扩散运动，所以浓度涨落具有扩散特性，结果是衰减速率也成相应比例：

$$\tau^{-1} \propto q^2$$

或者遵从下列方程，引入总扩散系数 D_{coll}：

$$\tau^{-1} = D_{coll} q^2 \tag{8.170}$$

实验上观测过聚电解质高分子溶液中加入盐对其动力学的影响。开始是无盐溶液，D_{coll} 的值很大，约为 $3 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$；增加盐的浓度 $\tilde{c}_s$，D_{coll} 有一个数量级的减小，最终达到典型中性高分子溶液的

值。这种变化认为是由于加入的盐离子屏蔽掉了聚离子的电荷，最后库仑力消失了。低盐浓度的聚电解质溶液存在次级涨落模式，说明存在运动非常缓慢的长效活性联合。确实，这种**缓慢模式**(**slow mode**)经常存在于高黏度体系中，也同样存在于高分子浓溶液和温度在 T_g 附近的高分子熔体中。

库仑力不但影响高分子溶液的结构，而且对溶液的黏度也有很大影响。可以用约化超额黏度 η_r[式(8.161)]方便地讨论黏度随高分子浓度的变化，正如式(8.169)所描述的，中性高分子溶液的 η_r 值随高分子浓度 c_w 的增大而缓慢升高，聚电解质溶液则完全不同，很稀的高分子溶液就表现出很高的 η_r 值，η_r 值通常随浓度的增加而降低，而不是随浓度的增加而升高，图 8.19 中的曲线 1 给出了这种行为的典型例子，这种降低可以用经验式 **Fuoss-Strauss 方程**(**Fuoss-Strauss relation**)表示：

$$\eta_r = \frac{\beta_1}{1+\beta_2 c_w^{1/2}} \qquad (8.171)$$

图中的其他曲线表明随着盐的浓度增加，即库仑力的减弱，黏度会降低。曲线 4 表明，如果盐的浓度足够高，溶液的黏度变化与中性高分子溶液的类似，即 η_r 值随高分子浓度 c_w 的增大而缓慢升高。曲线 2 表现出有趣的现象：黏度的变化经过一个极大值。

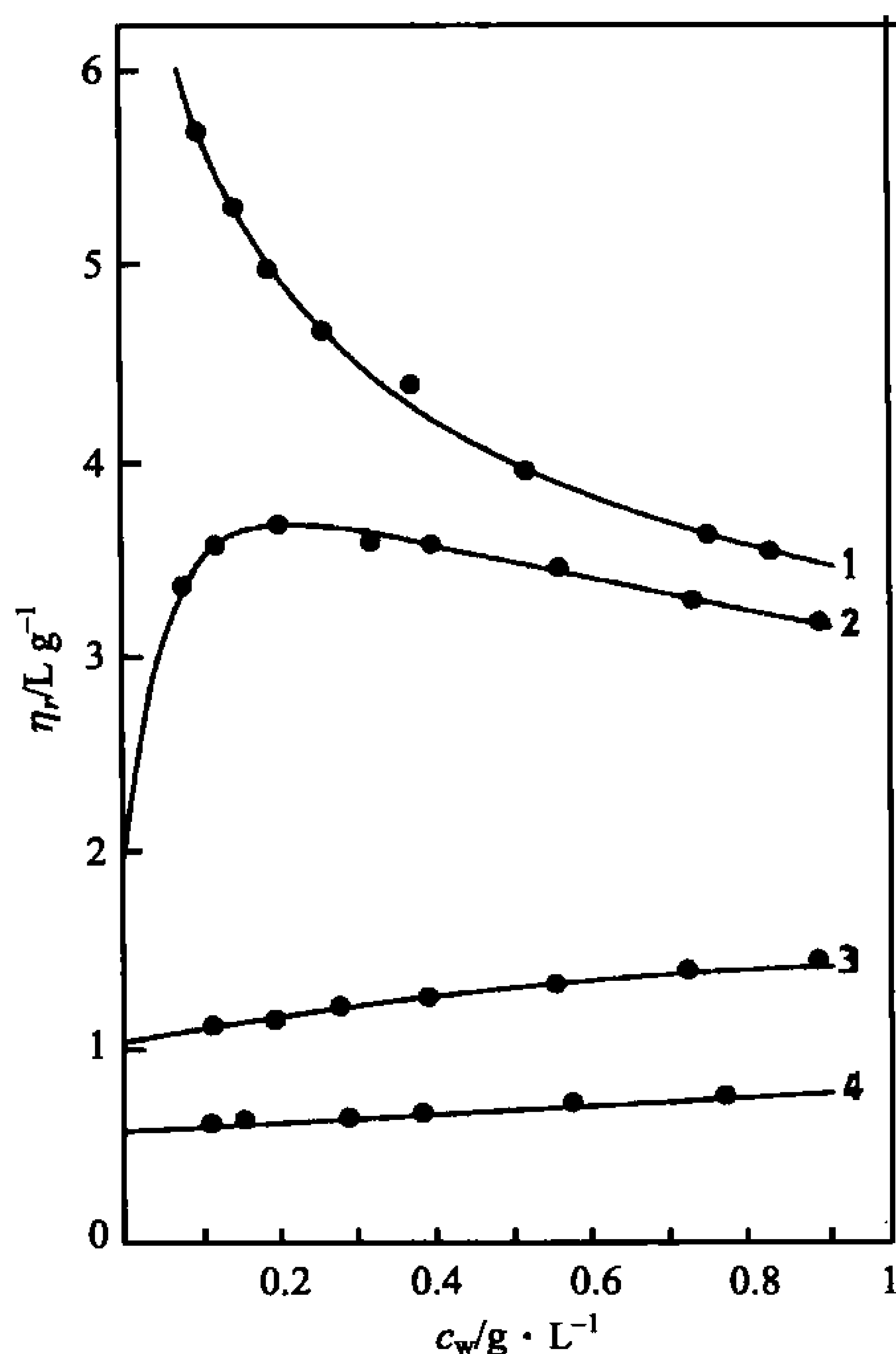


图 8.19　羧基纤维素钠水溶液中加入氯化钠：溶液的黏度随高分子浓度的增加而减小(氯化钠的浓度分别为：(1) 0；(2) 2.5×10^{-4} mol · L^{-1}；(3) 5×10^{-3} mol · L^{-1}；(4) 5×10^{-2} mol · L^{-1})[107]

实际上，如果曲线 1 在很低的高分子浓度下进行测量，也会发现一个极大值，图 8.20 为不同摩尔质量的高分子溶液实验结果。聚电解质溶液的 η_r 存在极大值是普遍现象，如图所示，极大值的位置与摩尔质量有关，摩尔质量对 η_r 的改变是可以预测的，即摩尔质量越大，黏度越高。右侧的图再次说明加入盐以后的效应：η_r 值随着盐浓度 c_s 的增加而降低，同时极大值向高浓度方向移动。研究发现，极大值的位置与比例常数 $c_w/\tilde{c}_s$ 有关。

显然，聚电解质溶液的这些特殊黏度性质是由其结构导致的。对电解质溶液施加剪切以后，原来的结构会被破坏并生成新的结构，保持剪切需要的力取决于静态溶液维持结构稳定的结合力，在很稀的高分子溶液中 η_r 值的升高比同样情况下

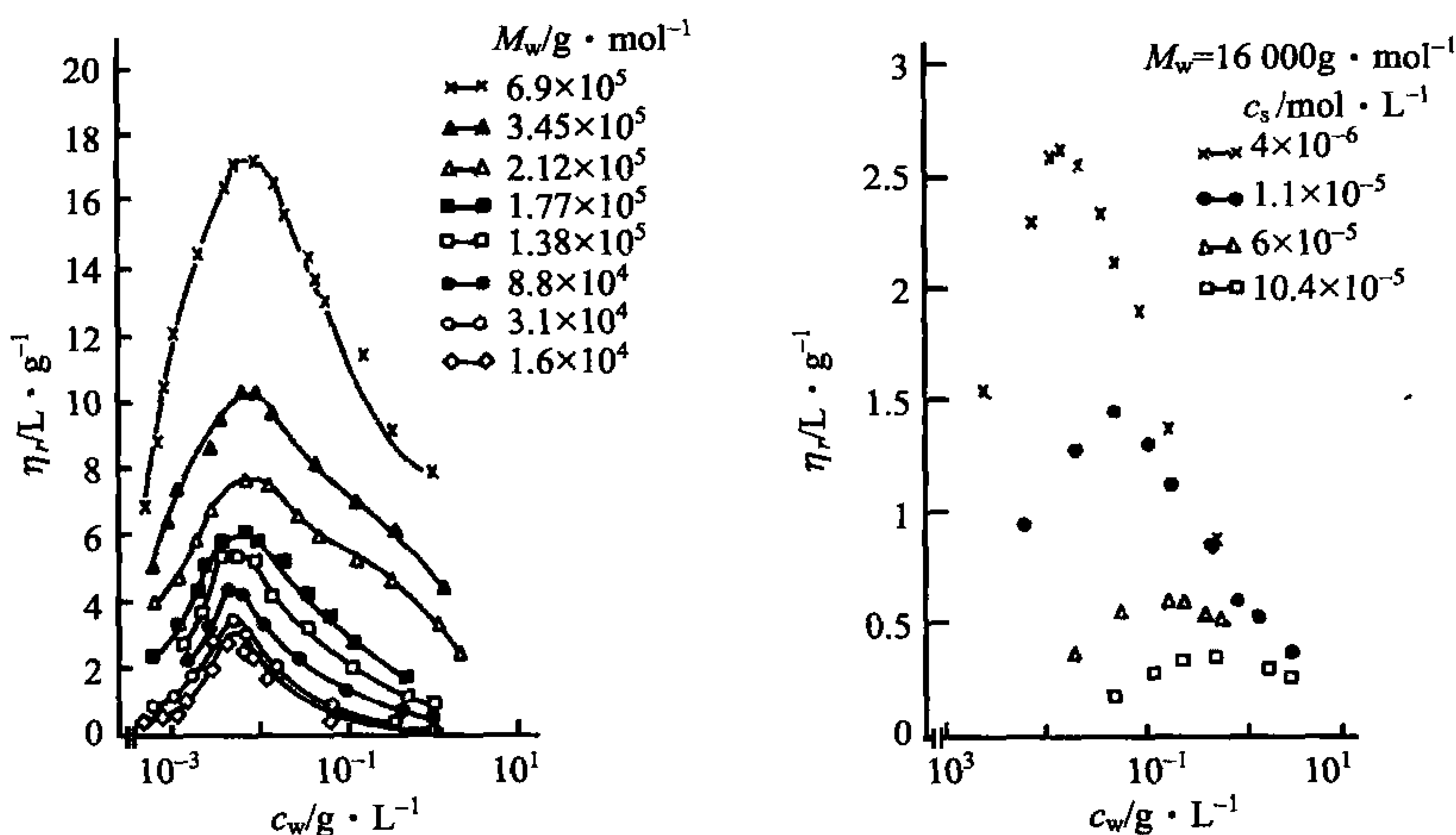


图 8.20　聚苯乙烯磺酸钠水溶液温度依赖超额黏度在盐的浓度($c_s=4\times10^{-6}$ mol · L^{-1})一定时随摩尔质量的增加而减小(左图)和摩尔质量($M=1.6\times10^4$ g · mol^{-1})一定时随氯化钠浓度的变化[108]

中性高分子溶液大得多,表明首先是结合力的增加,η_r 值在过了极大值以后开始减小说明随着德拜屏蔽长度的减小结合力也随之开始减弱。有趣的是在带电胶体的扩散中也发现了类似的跟浓度有关的黏度变化,库仑力作用下形成的格子在剪切流动作用下会进行结构重建,已经有成熟的理论来处理这种简单体系,约化超额黏度可以用下面方程描述:

$$\eta_r \propto c_w \zeta_D^3 \tag{8.172}$$

其中,第一项为 η_r 值开始升高阶段,第二项为随后的 η_r 值降低阶段,这两种变化均源自格子结合力的变化。

进一步阅读

M. Doi, S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, 1986

P. -G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Uni-versity Press, 1979

A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov: *Giant Molecules*, Academic Press, 1997

第 9 章　非线性力学

到目前为止,本书讨论的有关力学特性的实验、概念及模型计算只关注了线性响应范围。实际上,高分子材料在实际应用中经常达到上述处理方法的极限,这是因为非线性效应开始出现。因此,对非线性效应进行适当的解释是非常必要的。在这章中,我们将处理三类特别重要的情形:

(1) 当使用橡胶时,所有实际情形都涉及了非线性力学特性。甚至在相对很小的外力作用下,橡胶都会发生很大的形变,从而橡胶通常被发现超过了小形变的范围。

(2) 橡胶可以通过溶剂的渗透而溶胀。如果交联的聚电解质被水溶胀,这一各向同性的膨胀就变得特别的大。其平衡态被活动的抗衡离子的渗透压和非线性网络的性质所控制。

(3) 在加工高分子熔体的过程中,形变速率通常是如此之高以至于利用表征低摩尔质量牛顿流体的恒定的黏度系数来表征高分子熔体的流动特性都不再合适了。

我们从三个典型例子开始。第一个在图 9.1 中给出,它描述了一个天然橡胶的**负荷-伸长曲线(load extension curve)**。伸长是用应力作用下的长度和初始自然状态下的长度之比来描述的,它记为 λ,负荷由加到样品上的力与其初始截面积之比确定,记为 $\hat{\sigma}_{zz}$。测试进行到伸长率大约为 7 的状态,这演示了橡胶独特的形变能力。**非线性(non-linearity)**在曲线中清晰可见。曲线呈 S 形;线性定律只在原点附近的小区域成立。

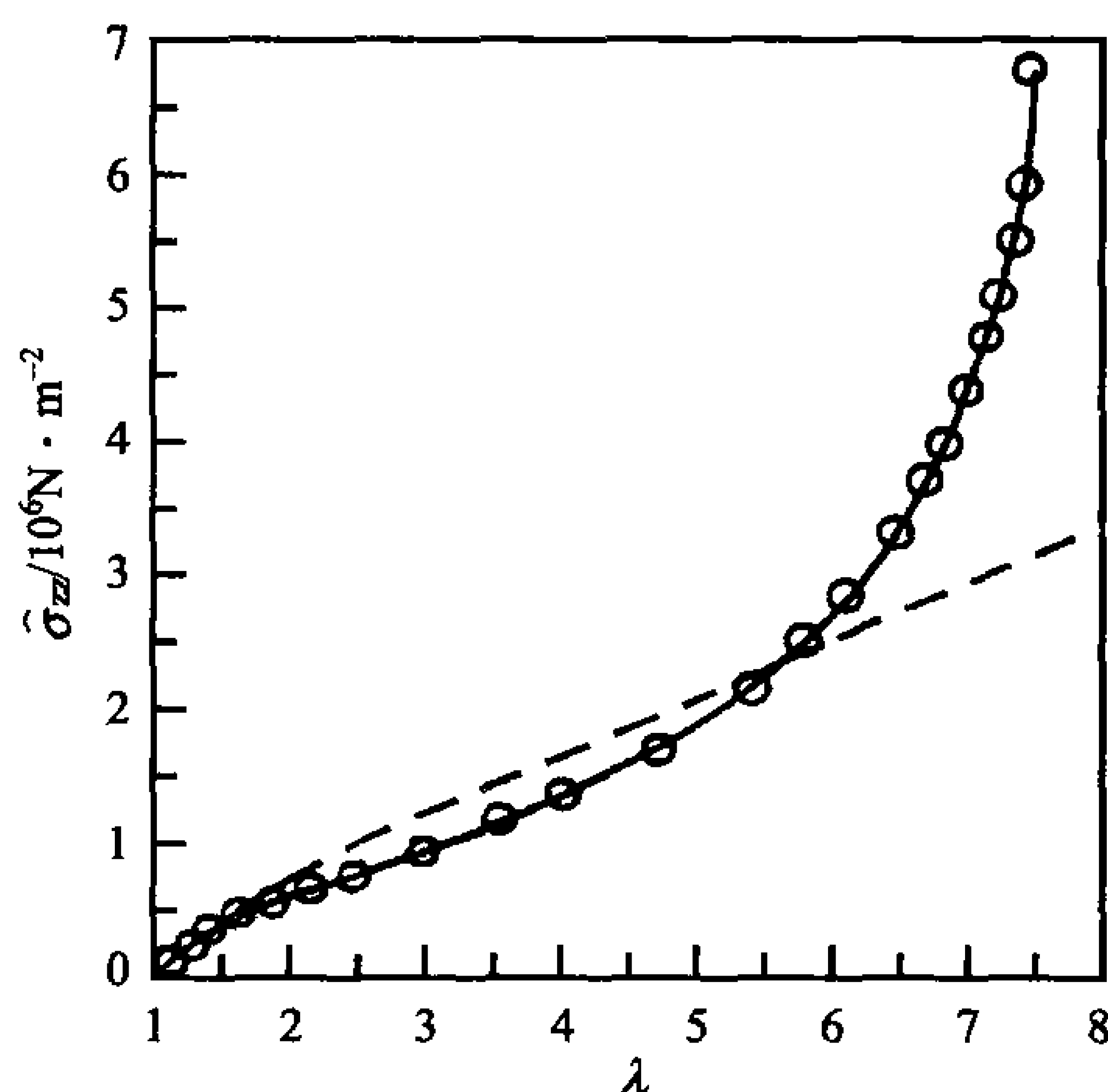


图 9.1　天然橡胶的负荷-伸长曲线(λ:伸长率;$\hat{\sigma}_{zz}$:拉伸应力)。与根据式(9.31)计算得到的理想橡胶的比较(不连续的线)。结果来自 Treloar[109]

另外的两个例子涉及高分子熔体的流动特性,因为我们经常在通常的加工条件下遇到它们。图 9.2 给出了不同剪切速率下稳态简单剪切实验得到的聚乙烯熔体的黏度曲线。数据是在不同温度下采集的。在低剪切速率下,黏度系数是一个常数,也就是说,剪切应力与剪切速率严格成比例,然后,在稍大剪切速

率下，黏度系数开始下降。这一线性的偏离在高分子中非常常见，并且偏离在中等剪切速率时就开始了。因为我们观测到了所需剪切应力的降低，这一效应通常被称为**剪切变稀**(**shear thinning**)。

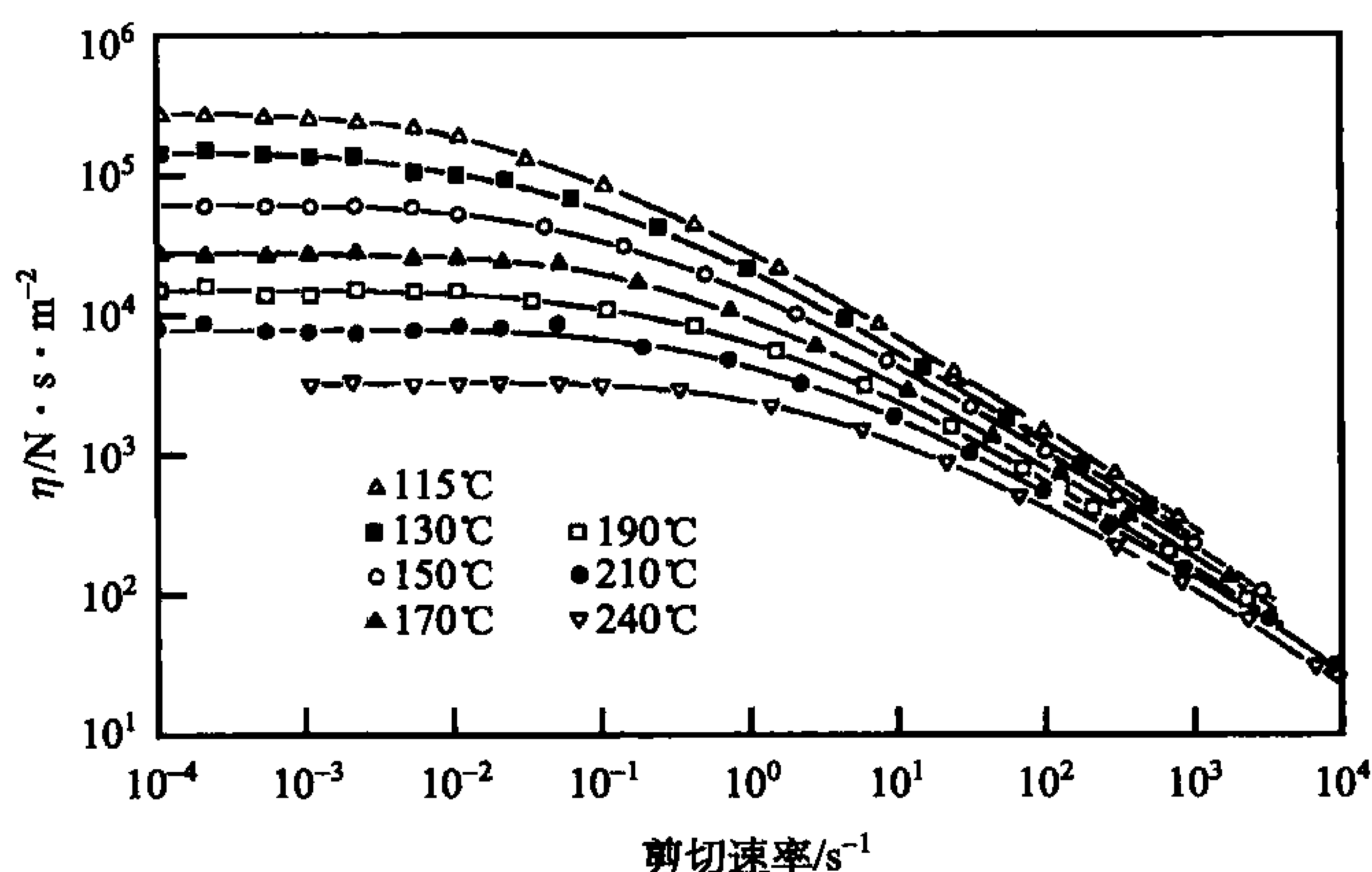


图 9.2 熔体 PE 在不同温度下的黏度 η 的剪切速率依赖性。根据 Meissner 的测量[110]

第三个例子进一步涉及高分子熔体流动的特征性质。在挤出实验中，如果高分子熔体被强迫流过一个毛细管，挤出产物在毛细管出口处出现横向的膨胀。熔体的膨胀率为挤出物的直径与毛细管直径之比 d/d_0。图 9.3 给出了聚苯乙烯熔

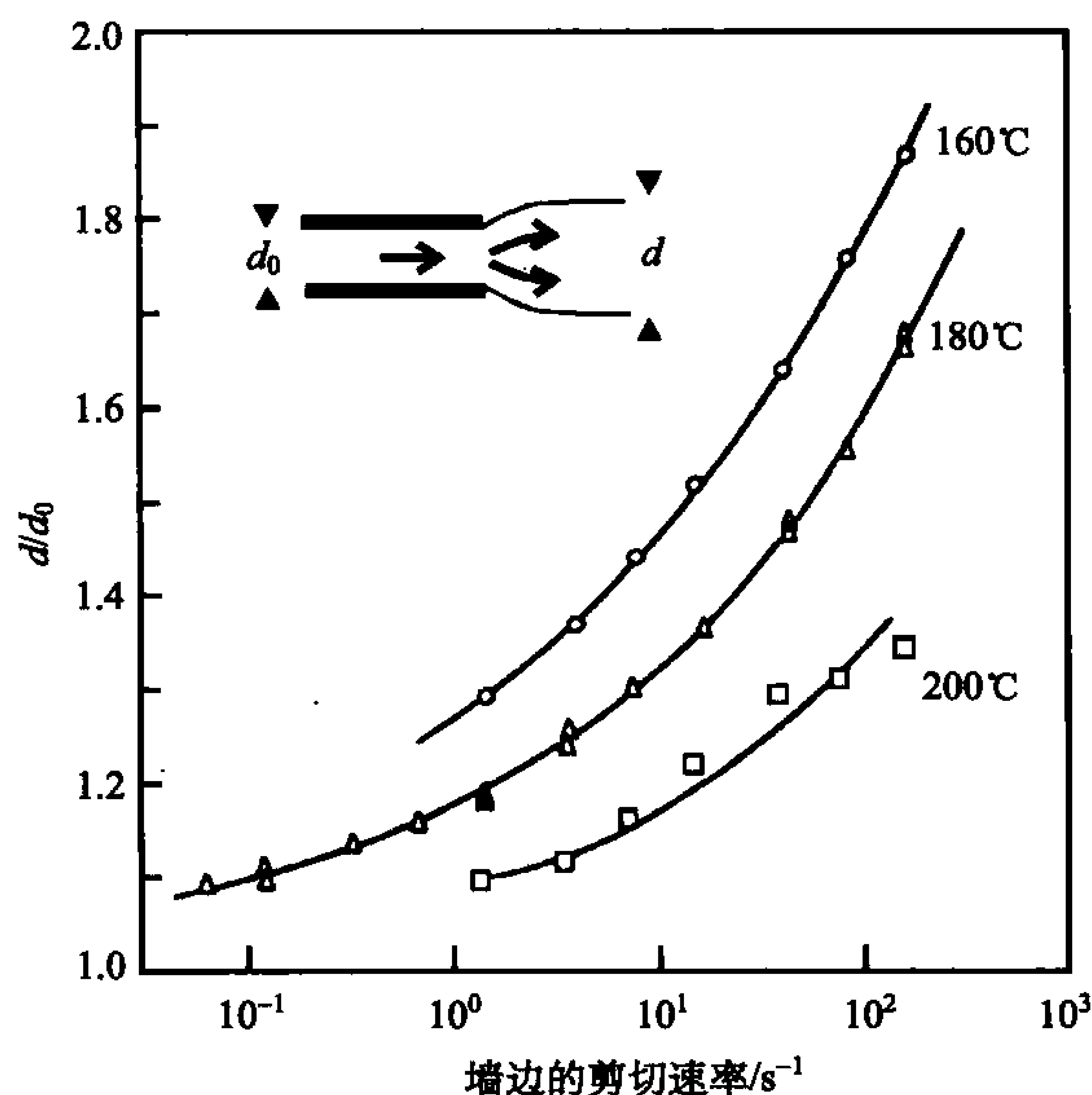


图 9.3 在变化的剪切速率和温度下聚苯乙烯熔体的挤出膨胀。数据来自 Burke 和 Weiss[111]

体的膨胀率随挤出速率的关系。这里挤出速率是管壁处测得的剪切速率。我们又一次看到这一影响的程度随剪切速率的增加而增加。这一行为说明高分子熔体的剪切流动伴随着作用在剪切应力和流动方向的垂直方向的**法向应力**(**normal stress**)的发展。在毛细管内部时,这一压力由管壁提供。当到达管壁的终点时,膨胀就发生了。在简单剪切流动中法向应力的产生是一个非线性现象,它不会在牛顿流体中出现。当然,如果法向应力出现了,它们至少和剪切速率的平方成正比。

定性地理解法向应力现象的起源并不困难。我们从前面几章知道高分子熔体就像缠结的高分子的瞬时网络。高的剪切速率,正如它们在毛细管中碰到的一样,使得高分子链发生形变,因此也使它们形成的网络发生形变。结果,沿着流动方向就产生了张力,在毛细管壁提供的限制消失之后,这个张力使得挤出物纵向回缩。因为张力随形变速率的增加而增加,所以形变速率的增加也会使链的回缩增加也就是使挤出物的最终直径增大。

在这个定性的考虑中,我们已经谈到了一个主要的特征:如果橡胶的形变或高分子熔体流动的形变速率不是真正的小,分子链显著地偏离无规线团所对应的平衡构象。如果结构被外力或流动所改变,那么,就像在前几章已经强调的一样,我们已经远离了线性响应的范围,这时非线性效应出现了。因此,我们就有了一个清晰的判据来判断当非线性存在时是否引发了结构的变化。

前面提到的另外两个实验也例证了这个普遍的关系。图 9.1 给出的橡胶在拉力作用下的非线性的 S 形应力-应变曲线意味着它是由构成橡胶网络的分子链形态分布的显著改变产生的。图 9.2 给出的剪切变稀现象也是由诱导的形态改变引起的。我们在上一章中学到,根据式(8.119),黏度系数直接和链解缠结所需要的时间相关。由于分子链的预取向,这一时间在流动的熔体中被变短了,这样就移除了一些缠结,从而有利于解缠结。

我们有很好的理由在同一章中考虑网络的力学和熔体的非牛顿流动特性:高分子熔体响应的弹性部分,也就是它的奇特的流动特性的主要起因,是归因于缠结的网络的存在。理解橡胶弹性的起源也为我们理解高分子熔体的弹性力提供了基础。有一些处理高分子熔体的非牛顿流动特性的微观模型实际上就把高分子熔体描述成不断产生和破坏的缠结网络。

构造微观模型对基本的理解有帮助;但是,它们通常都无法达到和实验数据的完美一致。在这种情况下,一个不同的方法就变得很重要了。我们可以构建经验的**本构方程**(**constitutive equations**),目标是拿到能描述在任意类型形变或流动场下的相关应力的表达式。这里,高分子网络和熔体又一次被认为具有同一种形式,这使得有限的形变可以在没有线性处理所引入的局限性下被描述。正如将要在接下来的章节中解释的,这是通过引进 **Cauchy 应变张量**(**Cauchy strain tensor**)来实现的。利用这一工具我们将首先构建 **Finger 本构方程**(**Finger's constitutive equa-**

tion)，它对所有各向同性的弹性体都适用并且将被应用到橡胶体系中。然后，我们将给出橡胶状液体的 **Lodge 流变学状态方程(Lodge's rheological equation of states)**并将其应用到描述高分子熔体的流动特性上。

我们从讨论橡胶弹性的物理基础开始。

9.1 橡胶弹性

橡胶被用于各种各样的产品中，例如：弹性的泡沫、薄膜、带子以及轮胎等，橡胶拥有独特的力学性能从而使它们区别于其他材料。从微观有序状态和局部分子动力学来看，橡胶处于液态；但是，它们的流动行为与其他流体有本质区别。橡胶由交联的高分子构成，交联完全地抑制了任何不可逆的流动。一块橡胶实际上可以被看作是一个巨大的宏观尺寸的高分子，它拥有高的内部柔顺性。交联稳定了样品的形状，但形状可以在应力作用下发生很大改变。橡胶会产生平衡外加应力的相反的力，但是，与晶态或玻璃态固体内部的力相比，橡胶产生的力很弱，导致它们的弹性模量要小四个数量级。正如我们将要在这章中详细讨论的，橡胶的回复力主要具有熵本质。

让我们考虑一个具有正交边 $L_z, L_x = L_y$ 的棱柱形橡胶样品，并且研究沿 z 方向拉伸 ΔL_z 所产生的力。我们将应用伸长率 λ 作为一个独立的变量，它定义为

$$\lambda = \frac{L_z + \Delta L_z}{L_z} \tag{9.1}$$

热力学提供了可以用来得到力的普遍的工具，我们必须首先选取合适的热力学势。在处理橡胶时，我们选取亥姆霍兹自由能，这考虑到了通常我们关心等温条件下的力，以及更重要的，橡胶实际上是不可压缩的。对于一片在一个方向将要被拉长的橡胶而言，亥姆霍兹自由能 F 是 λ 的函数。下面的微分给出得到伸长 λ 需要的力 f

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial \Delta L_z}\right)_{V,T} = \frac{1}{L_z}\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V,T} \tag{9.2}$$

通常，这个力包括两部分的贡献

$$f = \frac{1}{L_z}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda}\right)_{V,T} - \frac{T}{L_z}\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{V,T} \tag{9.3}$$

$$= f_\varepsilon + f_S \tag{9.4}$$

f_ε 表示能量的贡献；f_S 则给出熵的贡献。在体积 V 不仅不随 λ 改变，而且也不随 T 改变的条件下，对力 f 的温度依赖性的测量可以使我们能够分别确定这两部分力。熵的部分是

$$f_S = -\frac{T}{L_z}\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{V,T} = \frac{T}{L_z}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \lambda}\right)_V = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \tag{9.5}$$

能量部分为

$$f_\varepsilon = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = -Tf\frac{\partial}{\partial T}\ln\left(\frac{f}{T}\right)\bigg|_{V,\lambda} \tag{9.6}$$

人们对很多种橡胶进行了各种加载实验，所有结果都支持普遍的结论，那就是橡胶的回复力主要是熵起源的。这至少在中等到大形变范围内是正确的；在形变过程的开始阶段，也就是说，在低的拉伸比时，能量部分也许会给出更显著的贡献。这些现象使我们可以引进**理想橡胶（ideal rubber）**的概念，它具有如下性质

$$f_\varepsilon = 0$$

因此

$$f = f_S$$

正如我们将要看到的，理想橡胶具有至少定性程度上重现真实橡胶行为的主要特征的性质，因此它可以提供近似的初级描述。式(9.6)意味着对理想橡胶而言，力和温度成线性关系

$$f \propto T$$

确实，与热力学温度的严格正比关系是所有熵起源的力的特征。正如我们在理想气体中发现

$$p \propto T$$

变温实验可以用来探测和指明给定样品对理想情况的偏离。如果一片橡胶被绝热地拉长，它的温度就会升高。伸长 $d\lambda$ 和由它引起的温度变化 dT 有以下关系

$$d\varepsilon = CdT = fL_z d\lambda \tag{9.7}$$

即

$$dT = \frac{fL_z}{C}d\lambda \tag{9.8}$$

这里 C 表示热容。当能量对力的贡献不可忽略时，测量到的温度升高变小。观测到的变小通常在 10%～20%的量级。

我们可能会想到在式(9.6)的基础上利用变温实验测得的力来推算能量部分的力 f_ε。实际上，直接应用这个公式在实验上是行不通的，因为在通常的恒压条件下样品的体积在实验过程中并非保持不变。确实，热膨胀总是被观测到，这也是产生**热弹性逆转点（thermoelastic inversion point）**的原因。这一现象可在对固定伸长的橡胶的变温实验中观测到。图 9.4 给出了对不同 λ 值的一系列测量结果。在高伸长率时，我们可以观测到理想橡胶的特性，也就是，$f \propto T$。在低伸长率时，热膨胀过度抵消了这一效应，甚至导致了力的下降。

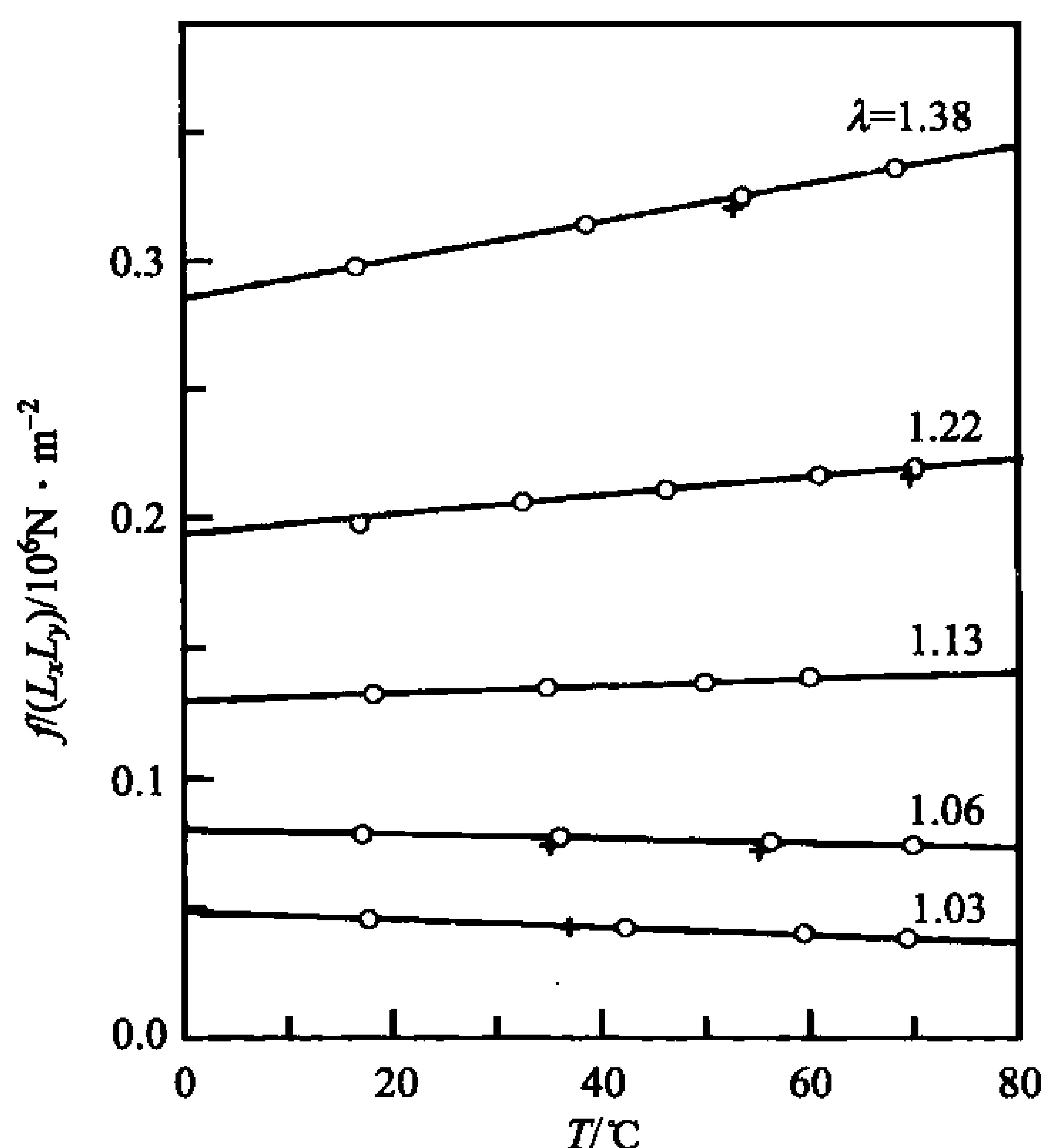


图 9.4　天然橡胶的热弹性逆转点的实验测量：固定伸长率下的力的温度依赖性呈现斜率的反转。Anthony 等的结果[112]

很显然，熵弹力一定是起源于构成网络的高分子链。很容易就可以看出橡胶回复机理的物理基础：当分子链在网络拉伸下被拉长时，可利用的旋转异构体数目减少导致熵的减少，这就产生了回缩力。应用模型计算，统计热力学可以更加详细地描述这一效应。

9.1.1　理想橡胶的固定连接点模型

让我们首先考虑一根均方末端距为 R_0^2 的高分子链并且考察当两个链末端互相分离时所产生的力。正如图 9.5 所示，我们假定链的一端位于笛卡尔坐标系的原点而另一端可以沿 y 轴移动。为了使这个链末端能固定在 y 处，一定的力必须要加到链末端上。这可以像计算宏观橡胶那样根据同样的公式计算出来，表达式为

$$f = \frac{\partial f_p}{\partial y} = -T\frac{\partial s_p}{\partial y} \tag{9.9}$$

这里，f_p 和 s_p 表示自由连接链的自由能和熵，这样的链具有只与动能相关的不变的内能 e_p。橡胶中的高分子链拥有像在高分子熔体中的高斯特性，这可以被用来计算熵 s_p。应用统计热力学的基本定律，熵可以通过配分函数，$Z_p(y)$，由式(9.10)计算

$$s_p = k\ln Z_p(y) \tag{9.10}$$

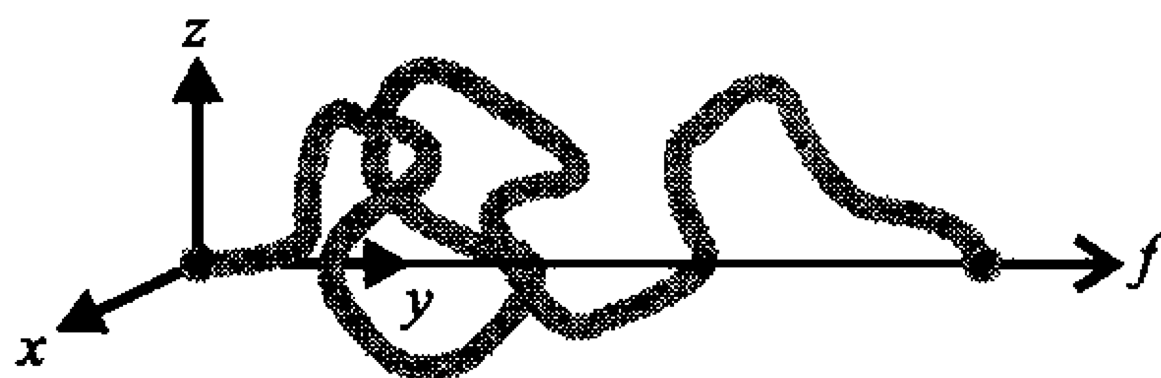


图 9.5　要使高分子链的末端固定在一定的距离需要施加的外力 f

在此种情形下，配分函数由第二个链端点位于 y 处时可能的构象数决定。$Z_p(y)$ 可以直接写出来。我们曾经学过空间中自由链端的概率分布由高斯函数[式(2.11)]给出

$$p(x,y,z)=\left(\frac{3}{2\pi R_0^2}\right)^{3/2}\exp-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2R_0^2}$$

其中，$R_0^2=\langle x^2+y^2+z^2\rangle$。

这个概率分布恰恰反映末端距矢量固定在(x,y,z)处的链的可能构象数。因此，我们感兴趣的量，$Z_p(y)$，由式(9.11)给出

$$Z_p(y)\propto p(0,y,0)\propto\exp\left(-\frac{3y^2}{2R_0^2}\right) \tag{9.11}$$

根据式(9.10)，熵为

$$s_p(y)=s_p(0)+k\left(-\frac{3y^2}{2R_0^2}\right) \tag{9.12}$$

这也使得力具有一个很简单的表达式

$$f=\frac{3kT}{R_0^2}y=by \tag{9.13}$$

这是一个有趣的结果。它表明熵弹力随两个端点的距离的增加而线性增加，就像它们是被弹簧连在一起一样。刚度常数 b，随温度增加而增加并且随链尺寸的增加而减小。

力只有在 $y=0$ 时才消失。然而，这并不意味着在热平衡时链端是重合的。一个与温度为 T 的热源接触的刚度系数为 b 的谐振子显示不为零的均方位移 $\langle y^2\rangle$。直接应用玻尔兹曼统计得到

$$\langle y^2\rangle=\frac{kT}{b} \tag{9.14}$$

这样我们相应地得到

$$\langle y^2\rangle=\frac{R_0^2}{3} \tag{9.15}$$

这也是高斯链预期的结果。

橡胶由很多高分子链组成，每根链都连接到两个交联点上。样品的亥姆霍兹自由能与构象态的配分函数相关。因为高分子链并不是自由的，它们的端点被固定到了交联点上，样品外形的改变一定会改变配分函数。我们必须考虑这一变化并且计算自由能的改变。

为了处理的简便，我们应用一些假设：

(1) 构成网络的所有的链具有相同的聚合度 N，因此具有相同的刚度系数 $b\propto R_0^{-2}\propto N^{-1}$。

(2) 未形变状态的构象分布与非交联的熔体一致，也就是说，由各向同性的高斯函数给出。

(3) 交联点在样品中是固定的。任何样品的形变都会直接转移到交联点上，

并且以仿射的形式改变它们的位置。

这样建立的模型是最简单的。正如上面最后一点所指出它被称作**固定连接点模型(fixed junction model)**。让我们再一次考虑一个边长为 L_x、L_y 和 L_z 的棱柱状橡胶样品的均匀正交形变，形变使得边长发生如下变化：

$$L_x \to \lambda_1 L_x \tag{9.16}$$

$$L_y \to \lambda_2 L_y \tag{9.17}$$

$$L_z \to \lambda_3 L_z \tag{9.18}$$

伸长率 λ_1、λ_2 和 λ_3 也决定了所有连接点位置上的移动，从而决定了所有链的末端距矢量的变化。更明确地讲，没形变的链 i 的末端距矢量

$$\boldsymbol{r}_i' = \begin{pmatrix} x_i' \\ y_i' \\ z_i' \end{pmatrix}$$

在形变的样品中仿射地变为矢量 $\boldsymbol{r}_i$，

$$\boldsymbol{r}_i = \begin{pmatrix} x_i = \lambda_1 x_i' \\ y_i = \lambda_2 y_i' \\ z_i = \lambda_3 z_i' \end{pmatrix}$$

我们希望计算出形变带来的熵变，首先，我们写下未加外力时的熵。对末端固定在距离为 $\boldsymbol{r}_i'$ 的单链而言，熵由式(9.12)给出，只需将 y^2 替换成 $\boldsymbol{r}_i'^2$

$$s_i' = s_{\mathrm{p}}(0,0,0) - \frac{3k}{2R_0^2}(x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2) \tag{9.19}$$

为了得到样品总的熵，我们在求和中包含所有的高斯链。当体积为 V 及链密度为 c_{p} 时，我们可以写下

$$\begin{aligned} S' &= \sum_i s_i' = Vc_{\mathrm{p}}\int s_{\mathrm{p}}(x',y',z')p(x',y',z')\mathrm{d}x'\mathrm{d}y'\mathrm{d}z' \\ &= Vc_{\mathrm{p}}\int\left(s_{\mathrm{p}}(0,0,0) - k\frac{3}{2R_0^2}(x'^2+y'^2+z'^2)\right) \\ &\quad \cdot \frac{3}{2R_0^2\pi}\exp\left[-\frac{3}{2R_0^2}(x'^2+y'^2+z'^2)\right]\mathrm{d}x'\mathrm{d}y'\mathrm{d}z' \\ &= Vc_{\mathrm{p}}\left[s_{\mathrm{p}}(0,0,0) - \frac{3k}{2R_0^2}(\langle x'^2\rangle + \langle y'^2\rangle + \langle z'^2\rangle)\right] \\ &= Vc_{\mathrm{p}}\left[s_{\mathrm{p}}(0,0,0) - \frac{3k}{2}\right] \end{aligned} \tag{9.20}$$

下面，我们推导形变状态下的熵 S。

$$S = Vc_{\mathrm{p}}\int\left[s_{\mathrm{p}}(0,0,0) - k\frac{3}{2R_0^2}(\lambda_1^2 x'^2 + \lambda_2^2 y'^2 + \lambda_3^2 z'^2)\right]$$

$$\cdot \left(\frac{3}{2R_0^2\pi}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2R_0^2}(x'^2+y'^2+z'^2)\right] dx'dy'dz'$$

$$= Vc_p\left[s_p(0,0,0) - \frac{3k}{2R_0^2}(\lambda_1^2\langle x'^2\rangle + \lambda_2^2\langle y'^2\rangle + \lambda_3^2\langle z'^2\rangle)\right]$$

$$= Vc_p\left[s_p(0,0,0) - \frac{1}{2}k(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2)\right] \tag{9.21}$$

在积分的计算中，我们使用了初始的没加应力的状态的配分函数，形变是通过在熵 S 的表达式中引入修正的单链熵来体现的。我们关心的量是熵变，它是

$$\Delta S = S - S' = -Vc_p\frac{k}{2}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{9.22}$$

现在考虑沿 z 轴单轴拉伸的情形，拉伸比为 λ，也就是

$$\lambda_3 = \lambda \tag{9.23}$$

拉伸引起的另外两个横向方向的变化是相等的，

$$\lambda_1 = \lambda_2 \tag{9.24}$$

假设不可压缩性，如式(9.25)所示

$$\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1 \tag{9.25}$$

我们有

$$\lambda_1^2\lambda = 1 \tag{9.26}$$

应用这些关系，我们可以得到单轴拉伸比为 λ 所导致的熵变的表达式

$$\Delta S = -\frac{Vc_pk}{2}\left(\frac{2}{\lambda}+\lambda^2-3\right) \tag{9.27}$$

像上面讲的一样，力由相应的自由能的微分得到

$$f = -\frac{T}{L_z}\frac{\partial S}{\partial\lambda} = -\frac{T}{L_z}\frac{\partial\Delta S}{\partial\lambda} = \frac{Vc_pkT}{L_z}\left(-\frac{1}{\lambda^2}+\lambda\right) \tag{9.28}$$

用应力替代力我们可以得到一个不依赖于样品尺寸的表达式。形变状态下的应力通过考虑实际的截面积得到

$$\sigma_{zz} = \frac{f}{(L_xL_y/\lambda)} \tag{9.29}$$

这导致

$$\sigma_{zz} = c_pkT\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{9.30}$$

有时，为了直接与测量的负荷-伸长曲线比较，人们也使用**标称应力（nominal stress）**，有时也称为**工程应力（engineering stress）**，记为 $\hat{\sigma}_{zz}$。这里力只对应初始的截面积 L_xL_y，这给出

$$\hat{\sigma}_{zz}=\frac{f}{L_xL_y}=c_pkT\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{9.31}$$

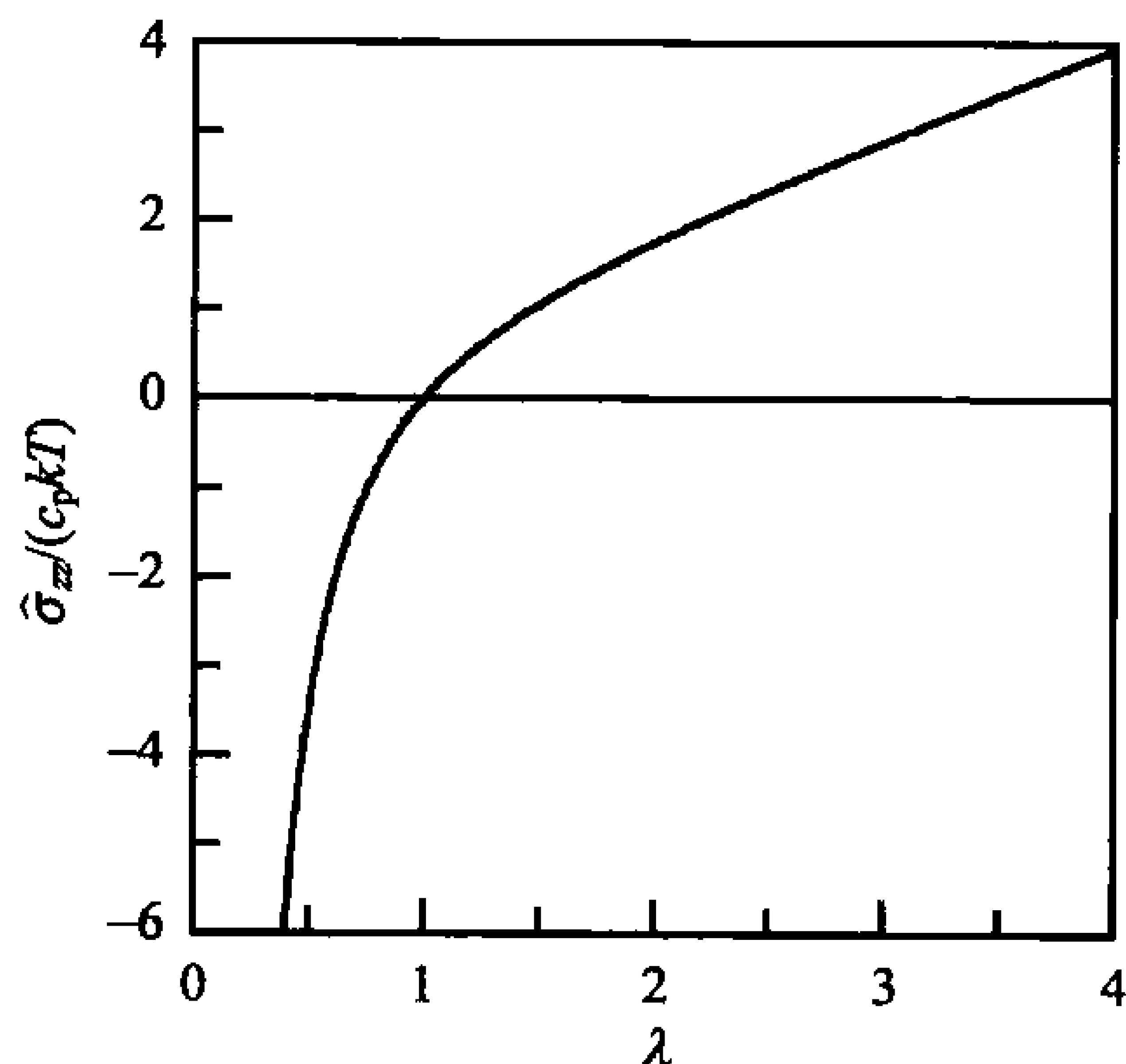


图 9.6　单轴拉伸的理想橡胶：根据式(9.31)计算的标称应力($\hat{\sigma}_{zz}$)对拉伸比(λ)的依赖性

正如我们所看到的，通过对模型体系的计算我们给出了理想橡胶单轴形变的应力-应变关系的一个很简单的解析表达式。式(9.30)和式(9.31)对所有的 λ 都有效，包括 λ>1 和 λ<1，分别对应拉伸和压缩的情形。需要记住的很重要的一点是，除了温度 T，应力只依赖于链密度 c_p。聚合度没有特别的效应，这一事实意味着我们最初的有关交联点间高分子链具有均一的 N 值对结果来说并不是一个必要的先决条件，从而可以被忽略掉。只要 c_p 是常数，任意 N 的分布给出同样的力；每一根链在各向同性平均的条件下对应力的贡献相同，它与链长无关。图 9.6 展示了式(9.31)给出的依赖性。在大伸长比区域回复力随 λ 线性增加，但在压缩区域它却基本呈现非线性关系。很明显，当 λ→0 时，压力一定会发散。根据定义，弹性模量 E 只与很小的形变有关，它是由原点附近(λ=1)的曲线斜率决定的。我们可以得到

$$E=\frac{d\sigma_{zz}}{de_{zz}}(e_{zz}=0)=\frac{d\sigma_{zz}}{d\lambda}(\lambda=1)=\frac{d\hat{\sigma}_{zz}}{d\lambda}(\lambda=1)=3c_pkT \tag{9.32}$$

我们将把这些模型预测与真实橡胶的负荷-形变曲线作比较，但是预先需要声明一点。很明显我们没有任何理由比较绝对的数值。在模型里这取决于化学交联点之间的链密度 c_p，但是，在橡胶中，不仅化学连接点，缠结也起到交联点的作用。在高分子熔体中，在弹性平台区，后者确实是唯一被体现的。化学交联稳定拓扑交联点，因为如果永久的网络生成后这些交联点就被限制住了。缠结对力的贡献的相对比例可以被估算出来，最简单的方法是比较熔体化学交联前后的回复力。结果表明，通常对低交联度的样品而言，链缠结甚至占主导地位而构成总力的大部分。链缠结与化学交联的区别在于它们并不是固定的，而是能沿分子链滑动，这就减弱了它们的有效性。实际上，基于类似原因我们也预期一定的化学交联点的有效性降低。我们前面已经假定了交联点在空间中的完全固定；实际上，连接点会涨落，表现为在它们平均位置附近的受限的布朗运动(这实际上在改进的被称为“虚幻网络”的模型中被考虑了)。因此，作为结论，人们通常会放弃预测应力的绝对数值而只比较模型和实测的曲线的形状。从数据拟合的 c_p 值不得不被称为活性基元的**有效密度(effective density)**。c_p 可以形式上地转换成**连接点间分子链的平均**

摩尔质量(mean molar mass of chains between junction points),记为 M_{eff},如式(9.33)

$$c_{\mathrm{p}} = \frac{\rho}{M_{\mathrm{eff}}} N_{\mathrm{L}} \tag{9.33}$$

但是 M_{eff} 只是另外一个经验参数。它与交联密度、可以连接三个、四个甚至更多链端的交联基团的官能度、链的韧性等的依赖性是不可预测的。

我们现在来看两套数据,它们曾在图 9.1 中给出过,现在在图 9.7 中给出。两个图都包括了调整后的模型曲线。应该注意的是图 9.7 中的只包括中等伸长及压缩状态的数据且与模型曲线吻合相当地好。另一方面,包含大伸长状态的图 9.1 展示了两者明显的偏离。如果我们回想一下高斯链的基本性质,这种偏离的原因就很清楚了。正如前面指出的(2.3.1 节),高斯描述意味着链是无限长的,但是,实际上链长都是有限的。每根链都有一个最大的伸长,这由链的伸直的螺旋构象的长度决定。很显然,这个限制一定会在大伸长时产生对高斯行为的偏离,这就是我们观测到的应力增加的原因。实际上,在模型中考虑这一影响来提高与实验曲线的一致性是可能的。我们必须将式(9.11)中的高斯分布函数用真实的分布函数代替,这一真实的函数可以是 2.3.1 节中给出的准确分布函数或是一个合适的近似函数,然后修正相应的熵的计算。这样校正的曲线通常可以令人满意地符合测量到的曲线,甚至在大伸长区域。

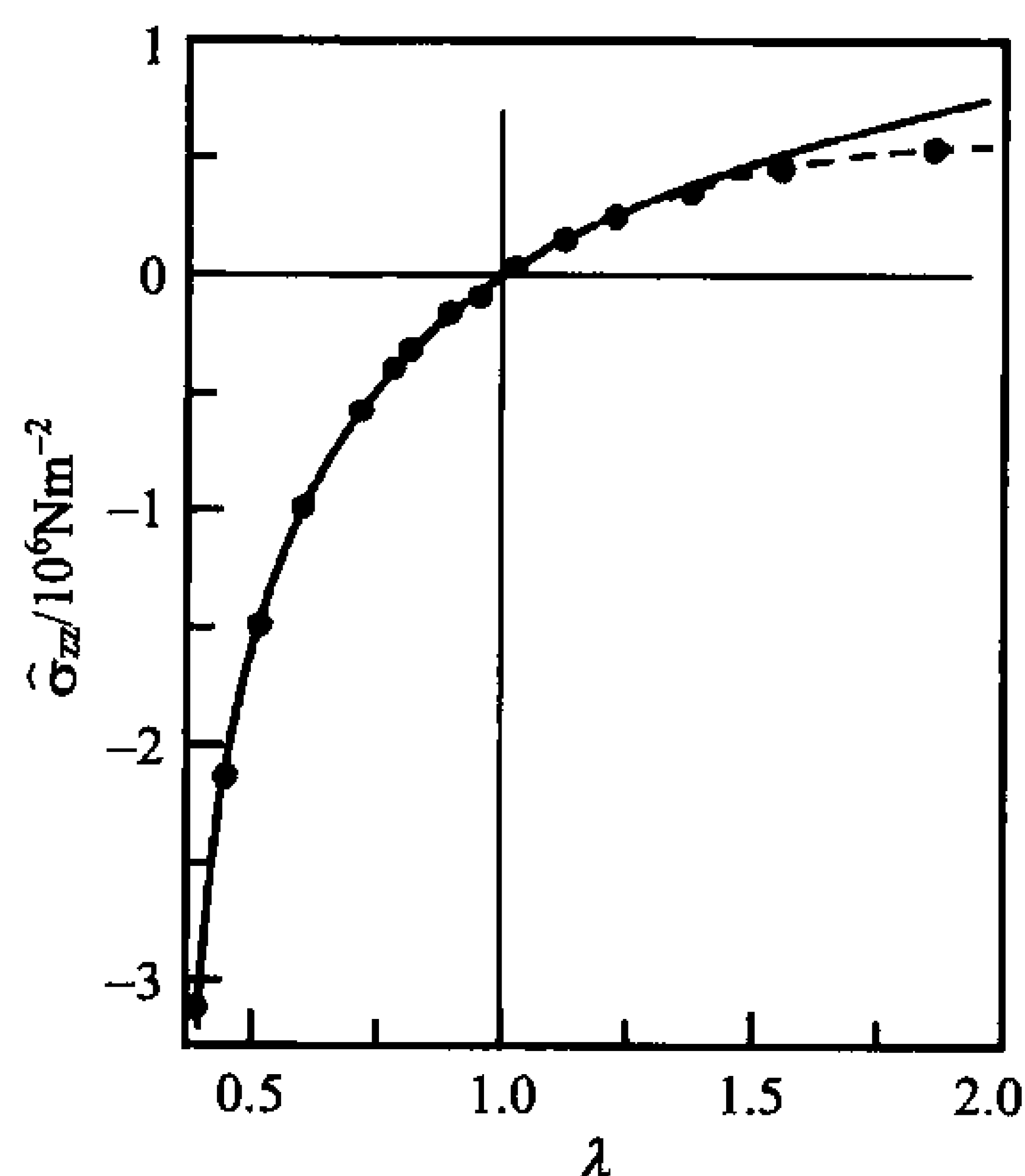


图 9.7　天然橡胶的伸长($\lambda>1$)-压缩($\lambda<1$)曲线,与理想橡胶的理论曲线[式(9.31)]的比较(断续的线)。数据来自 Treloar[109]

最后但并非最不重要的一点是,假定理想行为的模型没有考虑通常都会出现的能量的影响。因此,包含很大温度范围的像图 9.4 展示的那些热弹数据的综合表述是仅用上述这些模型所达不到的。

由于这些复杂性,人们可能会感到通过对理想橡胶的统计热力学模型的适当修正来解决所有剩下的偏离的前景并不乐观。在这种情形下,一定的缺点被认为是适当的。人们寻求一种可以经验表述特定橡胶材料的力学特性的现象学的处理方法,而不是探求其详细的微观机理。人们也许会首先认为这是一个很容易达到的目标。其实,即便这样,它也不是一个简单的任务,特别是当我们的目标是应用少量的材料参数来综合地描述所有的形变模式时。而这正是工程师们想要的,他们在使用橡胶时需要可靠的并且能直接应用的材料函数。连续介质力学为处理大

形变提供了合适的工具，这里的大形变不仅包括在橡胶中出现的，也包括高分子熔体的流动中出现的。在下面一节，我们将简要地讨论一下这些概念的基础。

9.1.2 Cauchy 应变张量

固体的弹性理论是构建在假设形变很小的基础上的。这时应力和应变成线性关系，正如胡克定律描述的那样。对橡胶来说，形变通常很大，这样线性理论就不适用了。我们不得不问形变在这个通常的情形下是如何表征的，以及它与施加的应力是如何关联的。

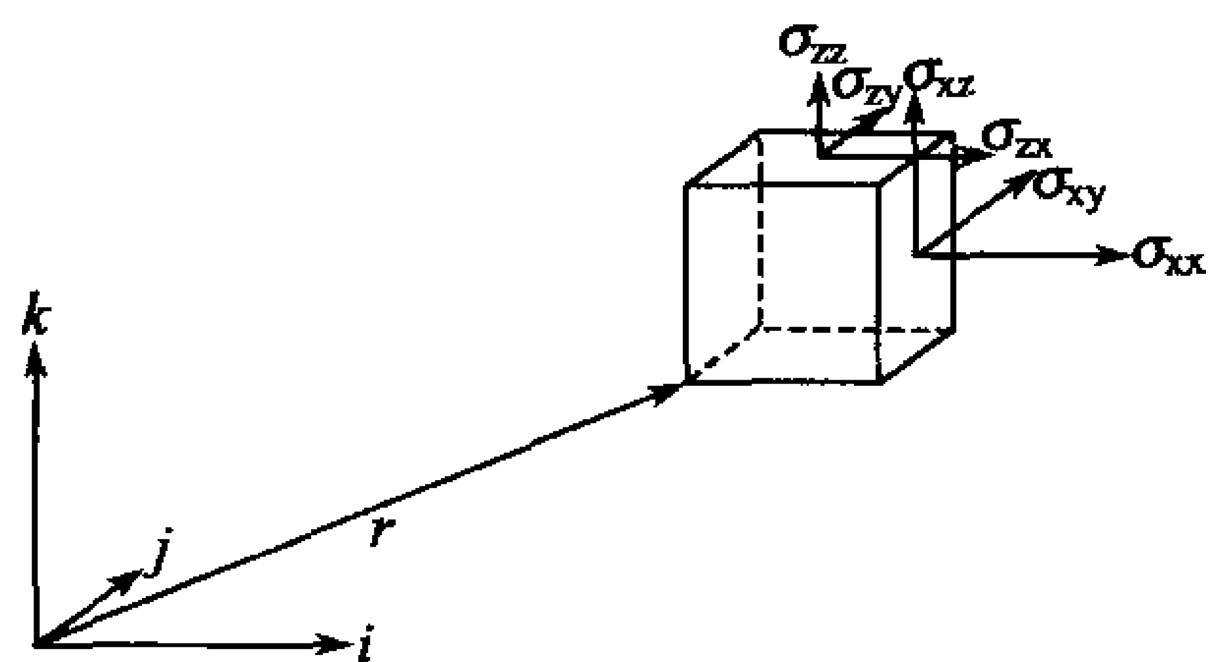


图 9.8 形变物体内 $\boldsymbol{r}$ 点处材料受到的应力的描述：应力张量分量 σ_{ij} 指明作用在立方体积元上的力

首先，让我们回忆一下应力的定义。在形变的橡胶中，应力的状态可以像固体在小形变时的情形一样通过给定一个应力张量 $\sigma=(\sigma_{ij})$ 来描述。分量 σ_{ij} 的含义在图 9.8 中给出。设想我们在一个形变的物体中的 $\boldsymbol{r}$ 位置取一个立方的体积元，它的边平行于实验室固定的笛卡尔坐标系。这样，$\boldsymbol{\sigma}$ 表征立方体积元外面的材料通过其表面施加到其内部材料上的力。更具体地讲，分量 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 表示沿着 j 轴施加到垂直于 i 轴的单位表面的力。知道 $\boldsymbol{\sigma}$ 可以使我们能计算作用在法向矢量为 $\boldsymbol{n}$ 的任意平面上的力 $\boldsymbol{f}$。$\boldsymbol{f}$ 是下面的乘积

$$\boldsymbol{f} = \boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{n} \tag{9.34}$$

应力张量是对称的，也就是说，

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \boldsymbol{\sigma}_{ji} \tag{9.35}$$

这是因为只有加在立方体积元上的扭矩为零时才能得到静止的平衡态。有时，在特殊情况下，应力张量的计算只考虑未形变状态下的截面积和相应的力。对大形变的橡胶而言，这将导致张量数值的改变，像前面提到的，这些被称为标称或工程应力。

一块橡胶的形变会使样品中所有点处的材料发生位移。这些材料点在形变和未形变的样品中的位置存在一一对应的关系。我们再次利用实验室坐标系并且把形变后的点的位置

$$\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

和初始自然状态下的位置

$$\boldsymbol{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

之间的关系用位移函数描述

$$\boldsymbol{r}'(\boldsymbol{r})$$

选择这个函数而不是逆转来的 $\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r}')$，这意味着在应变的描述中我们指的是形变的物体，这和应力的描述一致。

不是所有的 $\boldsymbol{r}'(\boldsymbol{r})$ 函数都能导致应力。如果样品只是像刚体一样被平移或转动了，没有应力会产生。很明显，应力产生的普遍前提是内部距离的变化。我们可以考察一个位于 $\boldsymbol{r}$ 处的材料点，选取在其附近的位于 $\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的点来研究当负荷去除之后他们之间距离的变化，来验证这一点。如果 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 转变成了 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}'$，则长度的平方之差由式(9.36)给出

$$\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}' - \mathrm{d}\boldsymbol{r} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{9.36}$$

因为 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}'$ 和 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 之间的关系是由映像函数 $\boldsymbol{r}'(\boldsymbol{r})$ 的矢量梯度决定的，

$$\mathrm{d}\boldsymbol{r}' = \frac{\partial \boldsymbol{r}'}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{9.37}$$

其中

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{r}'}{\partial \boldsymbol{r}}\right)_{ij} = \frac{\partial \boldsymbol{r}'_i}{\partial \boldsymbol{r}_j} \tag{9.38}$$

我们能写下平方的长度差

$$\mathrm{d}r'_i \mathrm{d}r'_i - \mathrm{d}r_i \mathrm{d}r_i = \frac{\partial r'_i}{\partial r_j}\mathrm{d}r_j \frac{\partial r'_i}{\partial r_k}\mathrm{d}r_k - \mathrm{d}r_i \mathrm{d}r_i = \mathrm{d}r_j (C_{jk} - \delta_{jk})\mathrm{d}r_k \tag{9.39}$$

这里我们引入了一个张量 $\boldsymbol{C}$，它定义为

$$\boldsymbol{C}_{jk} = \frac{\partial r'_i}{\partial r_j} \frac{\partial r'_i}{\partial r_k} \tag{9.40}$$

$\boldsymbol{C}$ **被称为 Cauchy 应变张量(Cauchy strain tensor)**。任何形变，它可以很大或很小，均匀或不均匀，都可以用一个空间依赖的函数 $\boldsymbol{C}(\boldsymbol{r})$ 来描述。知道了 $\boldsymbol{C}(\boldsymbol{r})$，形变物体内任意一点在任意方向的局部伸长都可以通过式(9.39)计算两重乘积来获得。回想一下，我们是通过应用一个基于位移函数 $\boldsymbol{r}'(\boldsymbol{r})$ 来完整描述形变的两步过程，进而引入 Cauchy 形变张量的。这两步分别是先进行形变的梯度函数 $\partial \boldsymbol{r}'/\partial \boldsymbol{r}$ 然后到 $\boldsymbol{C}(\boldsymbol{r})$。第一步消除了刚性平移，第二步消除了转动，这既涉及整体又包括局部。因此，$\boldsymbol{C}(\boldsymbol{r})$ 只包括物体中能给出应力发展的真正形变的那些运动。对于形变是均匀的状态，$\boldsymbol{C}(\boldsymbol{r})$ 约化成一个唯一的张量，接下来，我们将只处理这一较简单的情形。

很容易就能看出 Cauchy 应变张量中不同分量的意义，这里我们来看图 9.9。

首先考虑一个平行于 x 轴的无限小的微分矢量 $d\boldsymbol{r}_1$。负荷撤掉后，它变为 $d\boldsymbol{r}_1'$，它具有如下的平方长度

$$d\boldsymbol{r}_1' \cdot d\boldsymbol{r}_1' = \left[\left(\frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z'}{\partial x}\right)^2\right] dx^2 \tag{9.41}$$

式(9.41)右侧与乘积 $C_{11}dx^2$ 相等。因此，将这一结论进行推广可知，对角元素 C_{ii} 描述坐标轴平行于实验室笛卡尔坐标系的立方体积元边长的变化，这些变化被描述成平方长度比。

第二，考虑 $d\boldsymbol{r}_1'$ 和 $d\boldsymbol{r}_3'$ 之间的夹角 θ_{13}'，$d\boldsymbol{r}_1'$ 和 $d\boldsymbol{r}_3'$ 可以通过 $d\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{i}dx$ 和 $d\boldsymbol{r}_3 = \boldsymbol{j}dy$ 变换得到。它的余弦满足式(9.42)

$$|d\boldsymbol{r}_1'||d\boldsymbol{r}_3'|\cos\theta_{13}' = d\boldsymbol{r}_1' d\boldsymbol{r}_3' \tag{9.42}$$

式(9.42)右侧与乘积 $C_{13}dxdy$ 一致。因此，我们得到

$$\cos\theta_{13}' = \frac{C_{13}}{(C_{11}C_{33})^{1/2}} \tag{9.43}$$

从这个例子我们知道 Cauchy 应变张量里非对角元素描述体积元中三个直角的变化。

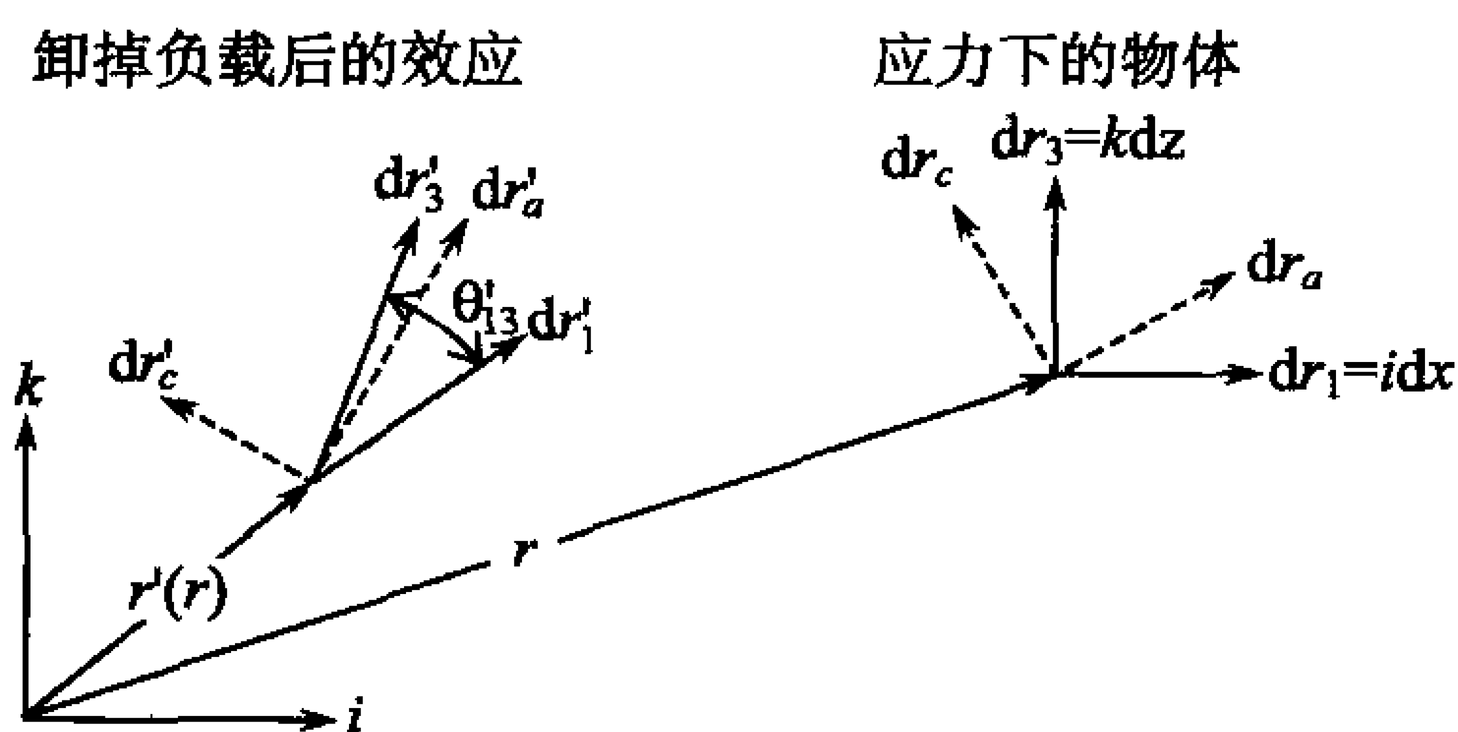


图 9.9 Cauchy 应变张量定义中用到的概念：形变的材料中点 $\boldsymbol{r}$ 在卸掉负载后移动到 $\boldsymbol{r}'$。形变状态下正交的无限小矢量 $d\boldsymbol{r}_1$ 和 $d\boldsymbol{r}_3$ 变换为一对倾斜的矢量 $d\boldsymbol{r}_1'$ 和 $d\boldsymbol{r}_3'$。对于沿着主轴的矢量 $d\boldsymbol{r}_a$、$d\boldsymbol{r}_c$ 而言，正交性得以保留

从定义上讲 Cauchy 应变张量是对称的。因此，总是可以通过坐标系的适当旋转使它变成对角矩阵。如图 9.9 所示，我们可以通过在每一个选定的点处加上三个正交的无限小的且平行于对角化 Cauchy 应变张量的**主轴**(**principal axes**)的距离矢量 $d\boldsymbol{r}_a$、$d\boldsymbol{r}_b$ 和 $d\boldsymbol{r}_c$ 来处理这些情况。在主轴体系里的 Cauchy 应变张量的非对角元素为零意味着无限小的距离矢量变换后的矢量 $d\boldsymbol{r}_a'$、$d\boldsymbol{r}_b'$ 和 $d\boldsymbol{r}_c'$ 之间的夹角 θ_{ij}' 为 90°。因此，负载移除后，正交的 $d\boldsymbol{r}_a$、$d\boldsymbol{r}_b$ 和 $d\boldsymbol{r}_c$ 可能转动了并且三个矢量可能改变它们的长度；但是，它们之间的正交性得以保留。前面我们引入了正交形变中相对于自然的未形变状态[式(9.16)～(9.18)]的表示拉伸比的参数 λ_i。对角的 Cauchy 应变张量包含了它的倒数值 λ_i^{-1}，如式(9.44)所示

$$C_{ij} = \delta_{ij}\lambda_i^{-2} \quad . \tag{9.44}$$

除了应用 Cauchy 应变张量外，我们还可以应用**欧拉应变张量**(**Eulerian strain tensor**)，它定义为

$$2E_{ij} = \delta_{ij} - C_{ij} \tag{9.45}$$

在无限小形变的极限条件下欧拉应变张量与线形弹性理论中用的应变张量等同，这可以很容易的得到。线形应变张量中的分量 e_{ij} 的定义如下

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial s_i}{\partial r'_j} + \frac{\partial s_j}{\partial r'_i}\right) \tag{9.46}$$

这里 s 表示在未变形态由负载引起的材料内的点 $\boldsymbol{r}'$ 的移动，也就是说，

$$\boldsymbol{s} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}' \tag{9.47}$$

对小形变而言，取未形变或形变后的物体作为参考系并没有什么不同。我们因此也可以写下

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial s_i}{\partial r_j} + \frac{\partial s_j}{\partial r_i}\right) \tag{9.48}$$

E_{ij} 可以被重写成

$$\begin{aligned} E_{ij} &= \frac{1}{2}\left[\delta_{ij} - \frac{\partial(r_k - s_k)}{\partial r_i}\frac{\partial(r_k - s_k)}{\partial r_j}\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[\delta_{ij} - \left(\delta_{ki} - \frac{\partial s_k}{\partial r_i}\right)\left(\delta_{kj} - \frac{\partial s_k}{\partial r_j}\right)\right] \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial s_i}{\partial r_j} + \frac{\partial s_j}{\partial r_i} - \frac{\partial s_k}{\partial r_i}\frac{\partial s_k}{\partial r_j}\right) \end{aligned} \tag{9.49}$$

因此，在线形近似下，忽略无限小形变极限下的二次项，我们确实得到了

$$E_{ij} = e_{ij} \tag{9.50}$$

9.1.3　Finger 本构方程

我们现在处于一个构建具有**本构方程(constitutive equations)**形式的应力-应变的经验关系的位置。Cauchy 应变张量只关注形变体中产生应力的部分。因此，我们可以假定应力 σ 只是 Cauchy 应变张量 $\boldsymbol{C}$ 的函数。对于一个有前景的方法而言，这个基本假设显得太过普遍了，我们可能会想到这种函数依赖性的可能形式是否具有一些限制。实际上，理论分析已经表明这样的限制确实存在。这个问题早在 19 世纪末就引起了广泛的兴趣，并且主要的结果由 Finger 得到。他成功地推导出了适用于所有各向同性弹性体的本构方程。这里的“弹性”是指其通常的意义，意味着物体对外界施加的力以一种确定的形式做出反应，并且在外力撤掉后完全回复到自然状态。Finger 得到如下结论：对于这一类通常的弹性体或者，有的时候被称作**超弹性(hyperelstic)**体而言，应力-应变关系只依赖于一个标量函数，即自由能密度与被**应变不变量(strain invariants)**所表征的应变状态之间的关系。

像所有的二阶张量一样，Cauchy 应变张量拥有三个不变量。它们是张量分量

C_{ij} 的表达式，它们在坐标系旋转的情形下保持不变。Cauchy 张量的三个不变量由下面的表达式给出：

$$\mathrm{I}_C = C_{11} + C_{22} + C_{33} \tag{9.51}$$

$$\mathrm{II}_C = C_{11}C_{22} + C_{22}C_{33} + C_{33}C_{11} - C_{12}C_{21} - C_{13}C_{31} - C_{23}C_{32} \tag{9.52}$$

$$\mathrm{III}_C = \Delta \boldsymbol{C} \tag{9.53}$$

对于对角形式式(9.44)而言，它们简化为

$$\mathrm{I}_C = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} \tag{9.54}$$

$$\mathrm{II}_C = \lambda_1^{-2}\lambda_2^{-2} + \lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2} + \lambda_3^{-2}\lambda_1^{-2} \tag{9.55}$$

$$\mathrm{III}_C = \lambda_1^{-2}\lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2} \tag{9.56}$$

不变量具有不同的表达形式，因为任何组合都能给出新的不变量表达式，但是最常见的是我们这里引用的形式。因为自由能密度只依赖于局部的应变，又因为局部的应变是一个在坐标系旋转时保持不变的标量，所以我们可以容易地假定自由能密度的函数依赖性

$$f(\mathrm{I}_C, \mathrm{II}_C, \mathrm{III}_C) \tag{9.57}$$

根据这些要素，**Finger 本构方程(Finger's constitutive equation)**可以被推导出来。它联系了 Cauchy 应变张量与应力张量如下

$$\boldsymbol{\sigma} = c_{-1}\boldsymbol{C}^{-1} + c_0\mathbf{1} + c_1\boldsymbol{C} \tag{9.58}$$

$\boldsymbol{C}^{-1}$ 表示 Cauchy 张量的倒易张量，**1** 是单位张量。c_{-1}，c_0，c_1，描述三个不变量的函数并且直接与自由能密度相关。关系式是

$$c_{-1} = 2\mathrm{III}_C^{3/2}\frac{\partial f}{\partial \mathrm{II}_C} \tag{9.59}$$

$$c_0 = -2\mathrm{III}_C^{1/2}\left(\mathrm{II}_C\frac{\partial f}{\partial \mathrm{II}_C} + \mathrm{III}_C\frac{\partial f}{\partial \mathrm{III}_C}\right) \tag{9.60}$$

$$c_1 = -2\mathrm{III}_C^{1/2}\frac{\partial f}{\partial \mathrm{I}_C} \tag{9.61}$$

Finger 在通常的论据基础上推导出了这一公式。正如我们所看到的，它给我们提供一个有力的工具：一旦我们成功地确定了一个物体的自由能的应变依赖性，我们就可以预测各种形变所产生的应力。

Finger 方程存在另一种在处理橡胶时更好的选择形式。我们引进 **Finger 应变张量 *B*(Finger strain tensor *B*)**，它定义为 Cauchy 应变张量的倒易张量

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{C}^{-1} \tag{9.62}$$

用 $\boldsymbol{B}$ 替换 $\boldsymbol{C}$ 意味着，作为主要的一点，我们现在选择 $\boldsymbol{B}$ 的不变量作为独立变量，而不是那些与 $\boldsymbol{C}$ 相关联的量。Finger 本构方程的第二种形式是

$$\boldsymbol{\sigma} = b_1\boldsymbol{B} + b_0\boldsymbol{1} + b_{-1}\boldsymbol{B}^{-1} \tag{9.63}$$

其中

$$b_1 = \frac{2}{\mathrm{III}_B^{1/2}}\frac{\partial f}{\partial \mathrm{I}_B} \tag{9.64}$$

$$b_0 = \frac{2}{\mathrm{III}_B^{1/2}}\left(\mathrm{II}_B\frac{\partial f}{\partial \mathrm{II}_B} + \mathrm{III}_B\frac{\partial f}{\partial \mathrm{III}_B}\right) \tag{9.65}$$

$$b_{-1} = -2 \cdot \mathrm{III}_B^{1/2}\frac{\partial f}{\partial \mathrm{II}_B} \tag{9.66}$$

因为 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{C}$ 的主轴方向必须重合，所以 Finger 应变张量的对角形式就简单地是

$$B_{ij} = \lambda_i^2\delta_{ij} \tag{9.67}$$

不变量因此是

$$\mathrm{I}_B = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \tag{9.68}$$

$$\mathrm{II}_B = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 \tag{9.69}$$

$$\mathrm{III}_B = \Delta\boldsymbol{B} \tag{9.70}$$

选择应用 Finger 本构方程的第一或第二种形式只是为了方便，取决于得到的自由能密度方程的表达式是对哪一套不变量而言的。对于现在讨论的体系橡胶材料，我们的选择是很显然的：当应用 Finger 应变张量不变量时，理想橡胶的自由能密度可以被最简单地表达。给出固定连接点模型的统计力学处理结果的式(9.22)恰好对应式(9.71)

$$f = \frac{G}{2}(\mathrm{I}_B - 3) \tag{9.71}$$

正如我们看到的，第二和第三个不变量，II_B 和 III_B，没有包括在里面。第三个不变量通常与相对的体积变化相关。对不可压缩物体而言，它等于 1，

$$\mathrm{III}_B = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2 = 1 \tag{9.72}$$

因此在进一步的处理中可以被忽略。在写下式(9.71)时，我们引进了一个参数 G。正如将要证明的，G 表示剪切模量。

知道了 f，我们可以推导理想橡胶的本构方程。因为只有 b_1 给出贡献，我们得到

$$\boldsymbol{\sigma} = G\boldsymbol{B} \tag{9.73}$$

然而，这一结果还不完全。对于像橡胶这样的不可压缩固体，在施加的外力上叠加一个流体静压不改变样品的形状，因此应变状态不变。我们可以通过引入未测量的流体静压，记为 p，作为公式中的一个量来说明这个任意性，并且重写公式为

$$\boldsymbol{\sigma} = G\boldsymbol{B} - p\boldsymbol{1} \tag{9.74}$$

因此，这样的本构方程产生的应力在任意流体静压的条件下是不确定的。

通常处理不可压缩超弹性物体时，同样的修正是必须的。在 Finger 本构方程，式(9.63)中引进附加项，并且考虑到III_B 的缺失，我们得到

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\frac{\partial f}{\partial \mathrm{I}_B}\boldsymbol{B} - 2\frac{\partial f}{\partial \mathrm{II}_B}\boldsymbol{B}^{-1} - p\mathbf{1} \tag{9.75}$$

看起来，这就是我们想得到的本构方程。因为通常对所有不可压缩弹性体都有效，它可以被应用到特别是对真实橡胶的处理中。

到目前为止，我们只是已经关心了橡胶的单轴形变。应用式(9.75)，我们可以用一种直接的方式分析任意一种形变，特别的，一个重要的情形：简单剪切。首先，我们再一次检查已知的理想橡胶的单轴拉伸或压缩的结果。这里，转换方程为

$$z' = \lambda^{-1} z \tag{9.76}$$

$$x' = \lambda^{1/2} x \tag{9.77}$$

$$y' = \lambda^{1/2} y \tag{9.78}$$

由式(9.40)可知 Cauchy 应变张量为

$$\boldsymbol{C} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-2} \end{pmatrix} \tag{9.79}$$

因此 Finger 应变张量为

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} \lambda^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{2} \end{pmatrix} \tag{9.80}$$

为推导 Finger 张量而必须进行的 Cauchy 张量的反转是很容易的。对非正交变形而言，这是更复杂的。这里，我们可以应用 $\boldsymbol{B}$ 分量的直接表达式，它具有下面的形式

$$B_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial r'_k}\frac{\partial r_j}{\partial r'_k} \tag{9.81}$$

式(9.81)的证明是直截了当的。我们有

$$B_{ij}C_{jk} = \frac{\partial r_i}{\partial r'_l}\frac{\partial r_j}{\partial r'_l}\frac{\partial r'_m}{\partial r_j}\frac{\partial r'_m}{\partial r_k} \tag{9.82}$$

因为

$$\frac{\partial r'_m}{\partial r_j}\frac{\partial r_j}{\partial r'_l} = \frac{\partial r'_m}{\partial r'_l} = \delta_{ml} \tag{9.83}$$

我们确实得到

$$B_{ij}C_{jk} = \frac{\partial r_i}{\partial r'_l}\frac{\partial r'_l}{\partial r_k} = \delta_{ik} \tag{9.84}$$

由于未知的流体静压 p，单独的法向应力 σ_{ii} 是不确定的。但是，法向应力差是确定的。考虑 σ_{zz} 和 σ_{xx} 的差，将与单轴形变关联的 Finger 应变张量式(9.80)插入到本构方程(9.74)中有

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = G(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \tag{9.85}$$

当 σ_{xx} 为零时，结果与前面的式(9.30)一致。做一个比较来揭示了下面的等式

$$G = c_{\mathrm{p}} kT \tag{9.86}$$

在单轴拉伸模式下，两个侧面的尺寸都发生变化。如果其中一个侧面保持固定，那么就可得到其他类型的应变。**剪切(shear)**是这一类形变的通称。我们首先考虑一个正交的**纯剪切(pure shear)**形变，它对应着下面的变换关系：

$$z' = \lambda^{-1} z \tag{9.87}$$

$$x' = \lambda x \tag{9.88}$$

$$y' = y \tag{9.89}$$

图 9.10 简要地画出了这种形变，同时也给出了这里考虑的另外两种形变模式，单轴拉伸和简单剪切。对所有的模式，图中还画出了受力情况下的立方体积元在负载撤掉后的形状变化。与纯剪切关联的 Finger 应变张量有以下形式

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} \lambda^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^2 \end{pmatrix} \tag{9.90}$$

在式(9.74)中插入 $\boldsymbol{B}$ 得到下面的法向应力差的表达式：

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = G(\lambda^2 - \lambda^{-2}) \tag{9.91}$$

$$\sigma_{zz} - \sigma_{yy} = G(\lambda^2 - 1) \tag{9.92}$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{xx} = G(1 - \lambda^{-2}) \tag{9.93}$$

因此，对于这种形变模式，我们发现所有三个法向应力差都不为零。

作为第三个例子，我们考虑另一个重要的情形：**简单剪切(simple shear)**，图 9.10 给出了它的形式。其变换关系为

$$x' = -\gamma \cdot z + x \tag{9.94}$$

$$y' = y \tag{9.95}$$

$$z' = z \tag{9.96}$$

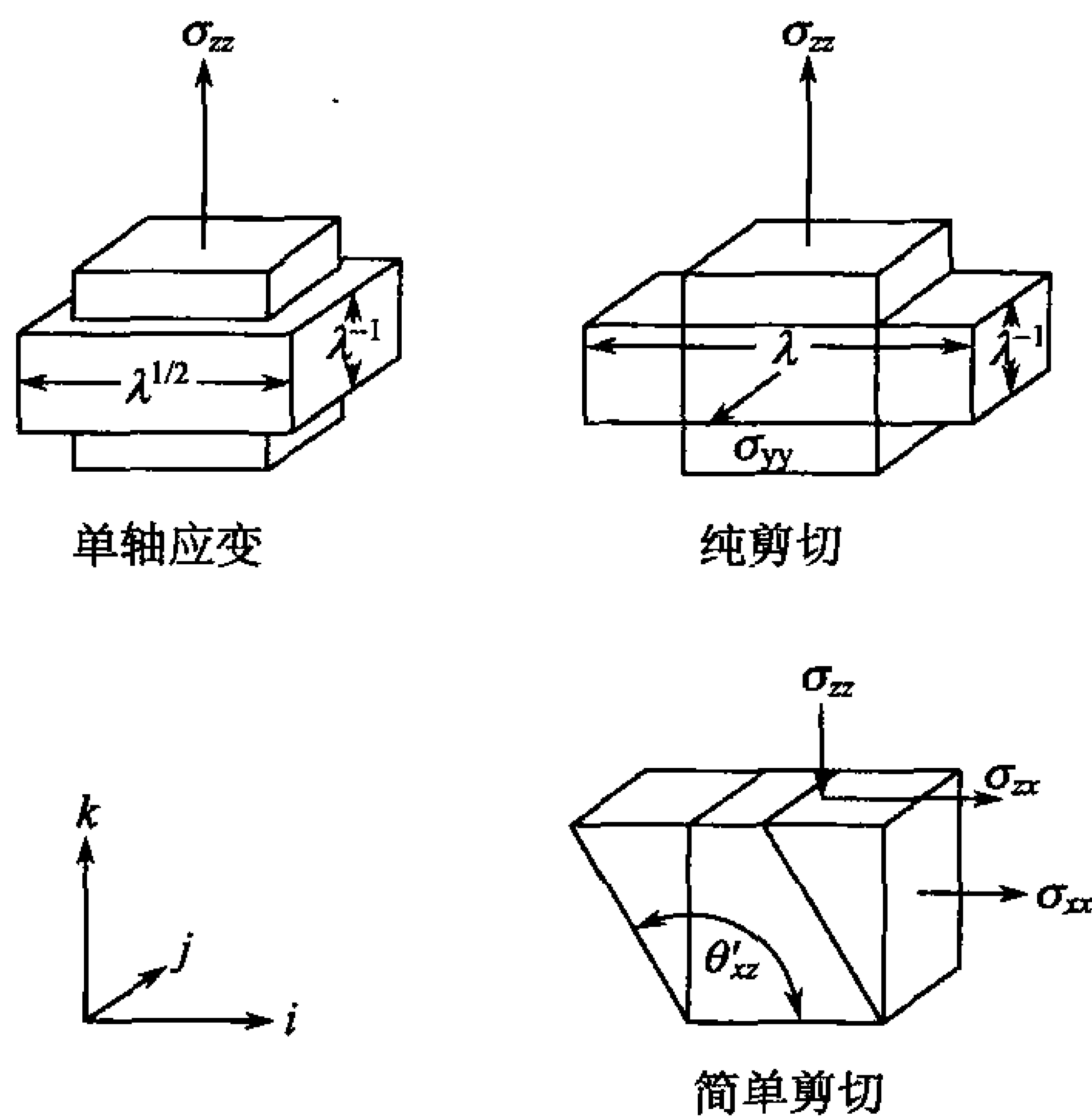


图 9.10　橡胶形变的几种模式。撤掉负载导致的在受力状态下的立方体积元的形状变化。图中给出了起作用的应力分量

这里，γ 代表剪切应变，它定义为

$$\gamma = \tan\left(\theta'_{zx} - \frac{\pi}{2}\right) \tag{9.97}$$

(γ 与线形应变张量的分量 e_{zx} 等同)。应用式(9.81)我们得到相应的 Finger 应变张量

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} 1+\gamma^2 & 0 & \gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ \gamma & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{9.98}$$

将其应用到式(9.74)有

$$\sigma_{zx} = G\gamma \tag{9.99}$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{zz} = G\gamma^2 \tag{9.100}$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = 0 \tag{9.101}$$

这些是值得注意的结果。第一,我们发现剪切应力 σ_{zx} 与剪切应变 γ 的线性关系,而且 γ 是不受限制的。因此,对于这种特殊的加载方式,任意大的形变下都保持线性。我们也能确定 G,它最初是作为一个经验常数被引进的,确实表示剪切模量。所预测的线性关系基本上被实验发现所证实。图 9.11 给出了对一个天然橡胶样品测得的 $\sigma_{zx}(\gamma)$ 依赖性。我们观测到了剪切应力的平稳增加,它基本上是线性的,除了在中等形变时有一点轻微的弯曲。

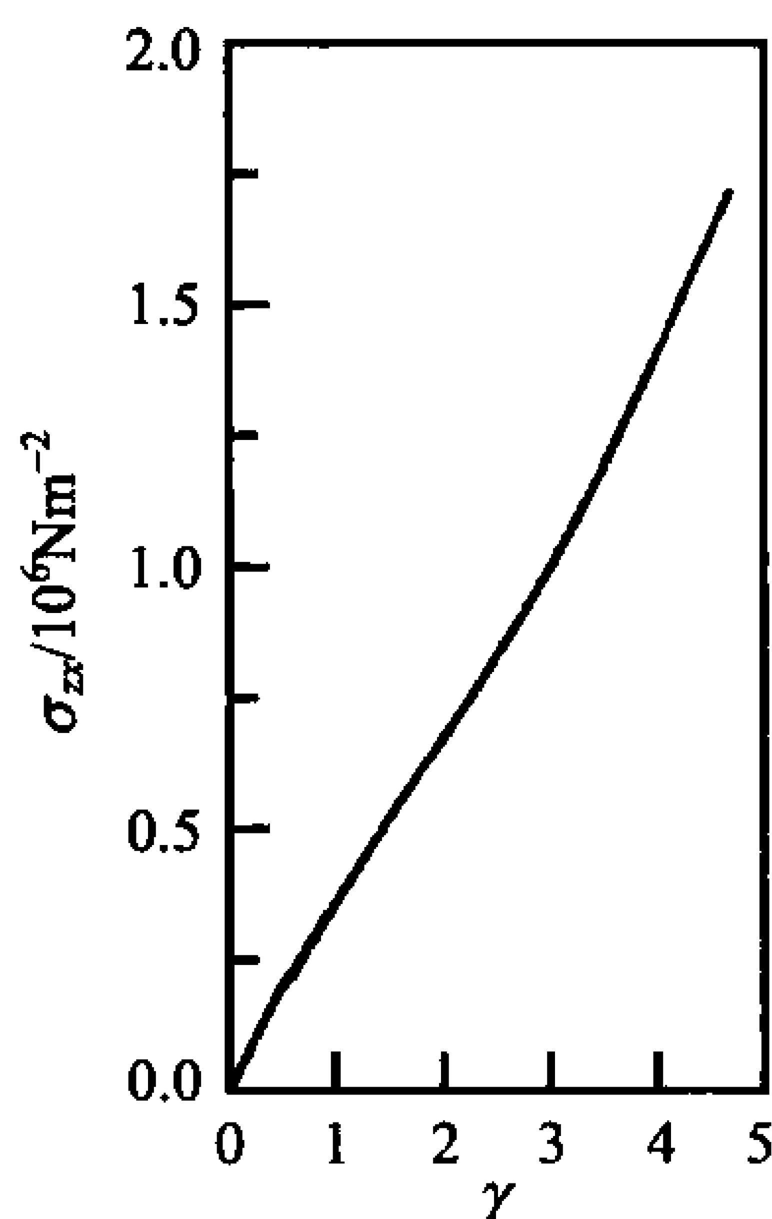


图 9.11　天然橡胶样品简单剪切过程中观测到的剪切应力-剪切应变曲线。Treloar 的数据[109]

非线性出现在第二个式子中。我们观测到简单剪切伴随着不为零的法向应力差 $\sigma_{xx}-\sigma_{zz}$ 的发展。这一影响是非线性的,因为它与 γ 的平方成正比。这个结果告诉我们,为了在橡胶中建立简单剪切,只是加上剪切应力是不够的。我们必须额外在剪切面施加压力($\sigma_{zz}<0$)或向法向为 x 轴的面施加拉伸应力($\sigma_{xx}>0$),或者两者适当的组合。差值 $\sigma_{xx}-\sigma_{zz}$ 被称为主法向应力差;类似的,$\sigma_{yy}-\sigma_{zz}$ 通常被命名为第二法向应力差。正如我们可以看到的,后者对理想橡胶而言为零。

对理想橡胶而言,如此简单的描述使得我们可以直接地对各种形变的应力做出预测。对于在真实橡胶中观测到的行为上的不同,我们认为可以通过在不可压缩固体的普遍公式[式(9.75)]的框架之下做适当修正来说明。第一步,我们可以考虑加入正比于 $\boldsymbol{B}^{-1}$ 的最简单形式的影响,这里假定了微分 $\partial f/\partial \mathrm{I}_B$ 与 $\partial f/\partial \mathrm{II}_B$ 都是常数。这样的选择等效于下面的自由能函数

$$f = \beta_1(\mathrm{I}_B - 3) + \beta_2(\mathrm{II}_B - 3) \tag{9.102}$$

这里，β_1 和 β_2 代表两个常数。所得到的本构方程就是

$$\sigma = -p\mathbf{1} + 2\beta_1\boldsymbol{B} - 2\beta_2\boldsymbol{B}^{-1} \tag{9.103}$$

在考虑单轴伸长时，我们可以用和上面相似的方法得到下面的结果

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = 2\beta_1(\lambda^2 - \lambda^{-1}) - 2\beta_2(\lambda^{-2} - \lambda) \tag{9.104}$$

$$= (2\beta_1\lambda + 2\beta_2)(\lambda - \lambda^{-2}) \tag{9.105}$$

对于简单剪切下的应力状态的推导，我们需要 $\boldsymbol{B}^{-1} = \boldsymbol{C}$。这可以通过将式(9.40)应用到式(9.94)和式(9.96)中实现。结果是

$$\boldsymbol{B}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ -\gamma & 0 & 1+\gamma^2 \end{pmatrix} \tag{9.106}$$

式(9.103)因此给出

$$\sigma_{zx} = (2\beta_1 + 2\beta_2)\gamma \tag{9.107}$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{zz} = (2\beta_1 + 2\beta_2)\gamma^2 \tag{9.108}$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = 2\beta_2\gamma^2 \tag{9.109}$$

对简单剪切，像在理想橡胶中一样，我们因此又一次得到了 σ_{zx} 的线性行为，但是现在主法向应力差和第二法向应力差都不为零。

利用这种方式来拓宽这些处理方法的建议归功于 Mooney。它很容易被广泛接受并被应用于描述拉伸应力-应变曲线。图 9.12 给出了一个例子，它同时也揭示了一个主要的缺点。数据被表示成 **Mooney 图(Mooney plot)**，它基于式(9.105)，写为

$$\frac{\hat{\sigma}_{zz}}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2\beta_1 + \frac{2\beta_2}{\lambda} \tag{9.110}$$

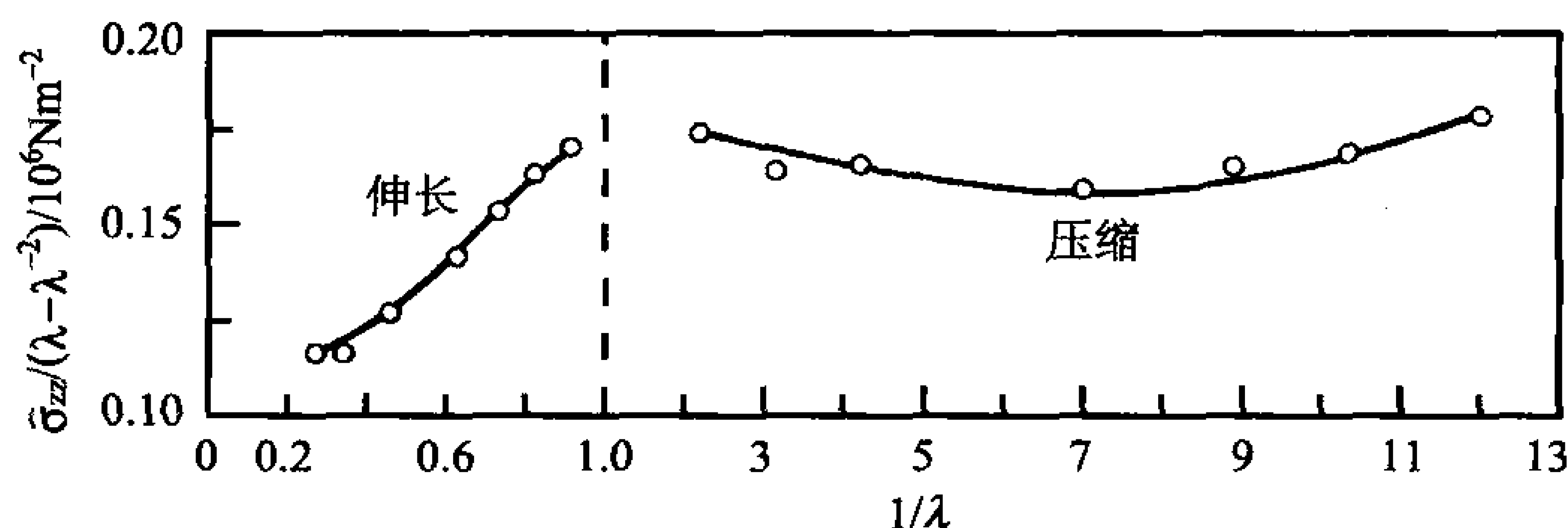


图 9.12　天然橡胶的压缩和伸长的 Mooney 图。Rivlin 和 Saunders 的结果[113]

其中应用标称拉伸应力，并令 $\hat{\sigma}_{xx} = 0$。结果包括伸长和压缩两部分。我们注意到 Mooney 公式令人满意的描述了伸长行为，其中 $\beta_2 > 0$，正如斜率给出的；但是，曲线并不能连续过渡到压缩范围，我们发现 $\beta_2 \approx 0$。因此，像式(9.102)那样所作出

的自由能函数的简单修正，实际上对期望得到的真实橡胶的普遍描述来说是不充分的。

当然存在很多更好的选择的建议，但是，它们都相当复杂并且那些讨论超出了我们的范围。现在看起来类似简单扩展理想橡胶的自由能密度表达式而构建的真实橡胶的自由能密度的较短的解析表达式是不可能的。尽管如此，普遍的本构方程，式(9.75)，的确为我们处理数据提供了一个可接受的基础。一旦自由能密度的函数依赖性，$f(\mathrm{I}_B, \mathrm{II}_B)$，被一套合适的实验所建立，并且我们能成功地应用一个经验表达式重现数据，我们就可以为任意类型的形变预测应力。

9.2 中性和电解质凝胶的溶胀

当交联的高分子样品被放入溶剂中时，溶剂分子会渗入到网络中并溶胀它。一定时间后，平衡态就被建立起来了，这时网络力和渗透压互相平衡。虽然对于普通的弹性体而言，取决于溶剂的品质和交联的密度，因此而达到的溶胀程度并不大，但是当把交联的聚电解质放入到良溶剂如水中时，我们会观测到特别大的溶胀；应用广泛的**高吸水性树脂(superabsorbers)**就是利用了这一性质。接下来，我们将讨论这两种情形。

周围溶剂分子的吸入使得初始的体积为 V_{g0} 的干态网络溶胀成体积为 V_g 的状态。平衡态与一定的**溶胀比(swelling ratio)**相关联

$$Q = \frac{V_g}{V_{g0}} = \frac{1}{\phi_\mathrm{p}} \tag{9.111}$$

这里 ϕ_p 表示溶胀状态下高分子的体积分数。Q 或者 ϕ_p，是被两种压力的平衡决定的，它们是向外膨胀的渗透压和被均匀膨胀的网络产生的反作用应力。

凝胶的这种平衡状态是怎样确定的？溶剂填充的网络通常被称为**凝胶(gels)**，水填充的网络通常更特别地称为**水凝胶(hydrogels)**。平衡条件必须对溶剂分子建立起来，因为它们可以自由地从体系的一部分(凝胶)，运动到另一部分(周围的纯溶剂中)。所需要的条件是两相(上角标 g 和 0)中溶剂(下角标 s)的(摩尔)化学势相等

$$\tilde{g}_\mathrm{s}^g = \tilde{g}_\mathrm{s}^0 \tag{9.112}$$

由于凝胶中溶剂的浓度较低导致常压下的化学势也是降低的，因此，相同的化学势只能通过增加凝胶中的压强来实现，也就是，$p_g > p_0$。压强差就是渗透压

$$\Pi = p_g - p_0 \tag{9.113}$$

Π 依赖于溶胀状态下的凝胶的性质，包括单体(物质的量)浓度 $\tilde{c}_\mathrm{m}$、由 Flory-Huggins 参数 χ 描述的溶剂和网络链之间的相互作用，并且对聚电解质网络而言，还包

括离解的单体的分数 ϕ_{io}。那么压强差是怎样产生的呢？简单的回答是：它是由溶胀网络的各向同性的应力 σ 提供。因此，平衡态条件是

$$\Pi = \sigma \tag{9.114}$$

为了确定平衡态，我们需要 Π 和 σ 对溶胀比 Q 的依赖性的关系式。

在均匀膨胀条件下

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda \tag{9.115}$$

各向同性的网络应力的表达式可以通过式(9.22)获得。这导致了亥姆霍兹自由能的增加；我们在这里仍然应用 ΔF 而不是 ΔG，也就是，我们忽略大气压强的贡献 $p_{atm}\Delta V$，有

$$\Delta F = -T\Delta S = V_{g0}\tilde{c}_{p0}\frac{\tilde{R}T}{2}(3\lambda^2 - 3) \tag{9.116}$$

这里 $\tilde{c}_{p0}$ 代表干态下交联点间的链段的(物质的量)浓度。利用

$$\frac{V_g}{V_{g0}} = \lambda^3 = Q \tag{9.117}$$

我们得到

$$\Delta F = \frac{3}{2}V_{g0}\tilde{c}_{p0}\tilde{R}T(Q^{2/3} - 1) \tag{9.118}$$

各向同性的应力为

$$\sigma = \frac{\mathrm{d}\Delta F}{\mathrm{d}V_g} \tag{9.119}$$

所以给出

$$\sigma = \frac{1}{V_{g0}}\frac{\mathrm{d}\Delta F}{\mathrm{d}Q} = \tilde{c}_{p0}\tilde{R}TQ^{-1/3} \tag{9.120}$$

式(9.120)显然是不完全的，因为它在初始状态，也就是，$Q=1$ 时，给出一个不为零的应力。实际上，在干态下的总是倾向于收缩的网络力是被互相排斥的单体-单体相互作用力抵消的。因此，总的外应力 σ 包括第二项贡献 p_{rep}，所以我们有

$$\sigma = \tilde{c}_{p0}\tilde{R}TQ^{-1/3} + p_{rep} \tag{9.121}$$

其中

$$p_{rep}(Q = 1) = -\tilde{c}_{p0}\tilde{R}T \tag{9.122}$$

然而，因为很明显有

$$p_{rep}(Q \gg 1) \approx 0 \tag{9.123}$$

当计算凝胶平衡态时，第二项贡献可以忽略。

为了处理渗透压的问题，我们首先考虑电中性的网络在良溶剂中的情形。我

们在这里利用有关 A/B-高分子共混物的 Flory-Huggins 处理方法(4.1 节),并且通过下面的修正将它应用到网络(A)-溶剂(B)体系

$$N_A \to \infty$$

$$N_B = 1$$

$$\tilde{n}_B = \tilde{n}_s$$

$$\tilde{v}_c = \tilde{v}_s = \tilde{v}_m$$

$\tilde{v}_s$ 和 $\tilde{v}_m$ 代表所选择的溶剂和单体的摩尔体积。Flory-Huggins 理论的应用当然不是完全合理的,因为高分子溶液并不能被平均场理论令人满意地描述,但是普遍的倾向仍然会出现。差值 $\tilde{g}_s^g - \tilde{g}_s^0$,在均匀的常压下具有下面的形式

$$\tilde{g}_s^g - \tilde{g}_s^0 = \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \tilde{n}_s} \tag{9.124}$$

其中

$$\Delta G_{mix} = \widetilde{RT}(\tilde{n}_s \ln\phi_s + \chi \tilde{n}_s \phi_p) \tag{9.125}$$

表达式(9.125)是通过以上处理从式(4.10)得到。渗透压抵消化学势的下降,也就是,

$$\Pi \tilde{v}_s = -(\tilde{g}_s^g - \tilde{g}_s^0) \tag{9.126}$$

为了进行计算我们从式(9.127)开始

$$\tilde{g}_s^g - \tilde{g}_s^0 = \widetilde{RT}\left[\ln\phi_s + \frac{\tilde{n}_s}{\phi_s}\frac{d\phi_s}{d\tilde{n}_s} + \chi\phi_p + \chi\tilde{n}_s \frac{d}{d\tilde{n}_s}(1-\phi_s)\right] \tag{9.127}$$

其中

$$\phi_s = \frac{\tilde{n}_s \tilde{v}_s}{\tilde{n}_s \tilde{v}_s + V_p} = \frac{\tilde{n}_s \tilde{v}_s}{V} \tag{9.128}$$

及

$$\frac{d\phi_s}{d\tilde{n}_s} = \frac{d}{d\tilde{n}_s}\frac{\tilde{n}_s \tilde{v}_s}{V} = \frac{V\tilde{v}_s - \tilde{n}_s \tilde{v}_s^2}{V^2} = \frac{\tilde{n}_s \tilde{v}_s}{\tilde{n}_s V}(1-\phi_s) = \frac{\phi_s}{\tilde{n}_s}(1-\phi_s) \tag{9.129}$$

我们通过

$$\phi_p = 1 - \phi_s \tag{9.130}$$

得到以下结果

$$\tilde{g}_s^g - \tilde{g}_s^0 = \widetilde{RT}[\ln(1-\phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2] = -\Pi \tilde{v}_s \tag{9.131}$$

对凝胶中高度稀释的网络,也就是,$\phi_p \ll 1$,我们就得到了平衡溶胀度的简单表达式。因而,渗透压就是

$$\Pi \approx \frac{\widetilde{RT}}{\tilde{v}_s}\phi_p^2\left(\frac{1}{2} - \chi\right) \tag{9.132}$$

根据式(9.114)，当式(9.133)成立时，平衡态被达到

$$\tilde{c}_{p0}Q^{-1/3}=\frac{\left(\frac{1}{2}-\chi\right)}{\tilde{v}_s}\frac{1}{Q^2} \tag{9.133}$$

或

$$Q^{5/3}=\frac{1}{\tilde{c}_{p0}}\frac{\frac{1}{2}-\chi}{\tilde{v}_s} \tag{9.134}$$

正如所期望的，溶胀随溶剂质量的提高($\chi<0$)而增加，随交联度的增加而降低。图 9.13 给出了后一个参数的例子。根据理想橡胶的应力-应变定律，式(9.30)，对于固定伸长的拉伸应力，我们有如下正比关系

$$\sigma_{zz}\propto\tilde{c}_{p0} \tag{9.135}$$

比较不同交联密度的网络的干态拉伸应力与其在溶剂中的溶胀比，我们期望如下关系

$$Q^{5/3}\propto\sigma_{zz} \tag{9.136}$$

在图中给出了聚 ε-己内酰胺网络在间甲酚中的比较结果，发现其与期望的一致。

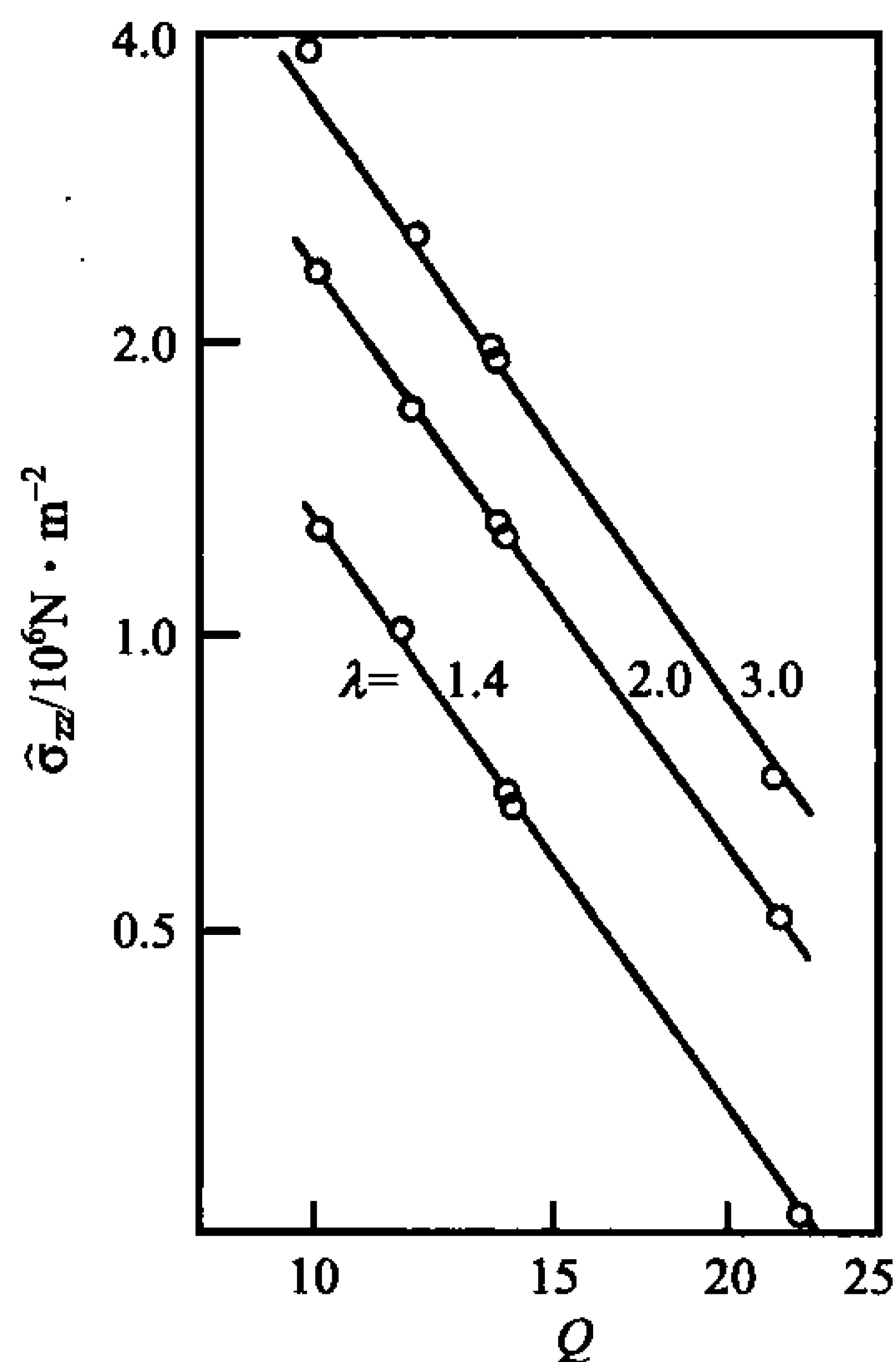


图 9.13　具有不同交联密度的聚 ε-己内酰胺：在三个伸长率 λ 下，其在间甲酚中的溶胀比 Q 与干态下的拉伸应力 σ_{zz} 的关系。Schaefgen 和 Flory 的结果[114]

下面，我们考虑不含盐的聚电解质网络。由于强的库仑力，在凝胶中保持电中性，所以抗衡离子不能脱离这一相，因此，所有的抗衡离子都对渗透压有贡献。渗透压取决于抗衡离子的浓度 $\phi_{io}\tilde{c}_m$

$$\frac{\Pi}{\tilde{R}T}=\phi_{io}\tilde{c}_m=\frac{\phi_{io}\tilde{c}_{m0}}{Q} \tag{9.137}$$

这里，$\tilde{c}_{m0}$表示干态下单体的物质的量浓度，它与抗衡离子的物质的量浓度相等。网络链以及溶剂分子和单体的相互作用对 Π 的贡献与抗衡离子的效应相比很小因此通常可以忽略。

为了得到电解质凝胶的溶胀平衡态，我们在式(9.114)的基础上应用式(9.120)和式(9.137)有

$$\frac{\phi_{io}\tilde{c}_{m0}}{Q}=\tilde{c}_{p0}Q^{-1/3} \tag{9.138}$$

这导致

$$Q = \left(\frac{\phi_{io}\tilde{c}_{m0}}{\tilde{c}_{p0}}\right)^{3/2} \tag{9.139}$$

式(9.139)右侧的表达式依赖于交联点间的分子链的摩尔质量，因为

$$\frac{\tilde{c}_{m0}}{\tilde{c}_{p0}} = \frac{M_{eff}}{M_m} \tag{9.140}$$

其中，M_m 代表单体的摩尔质量。如果比值 M_{eff}/M_m 大，那么溶胀度 Q 也大。作为一个例子，图 9.14 给出了聚丙烯酸(PAA)水凝胶的溶胀性质。对纯水而言，Q 在 10^2 的量级。

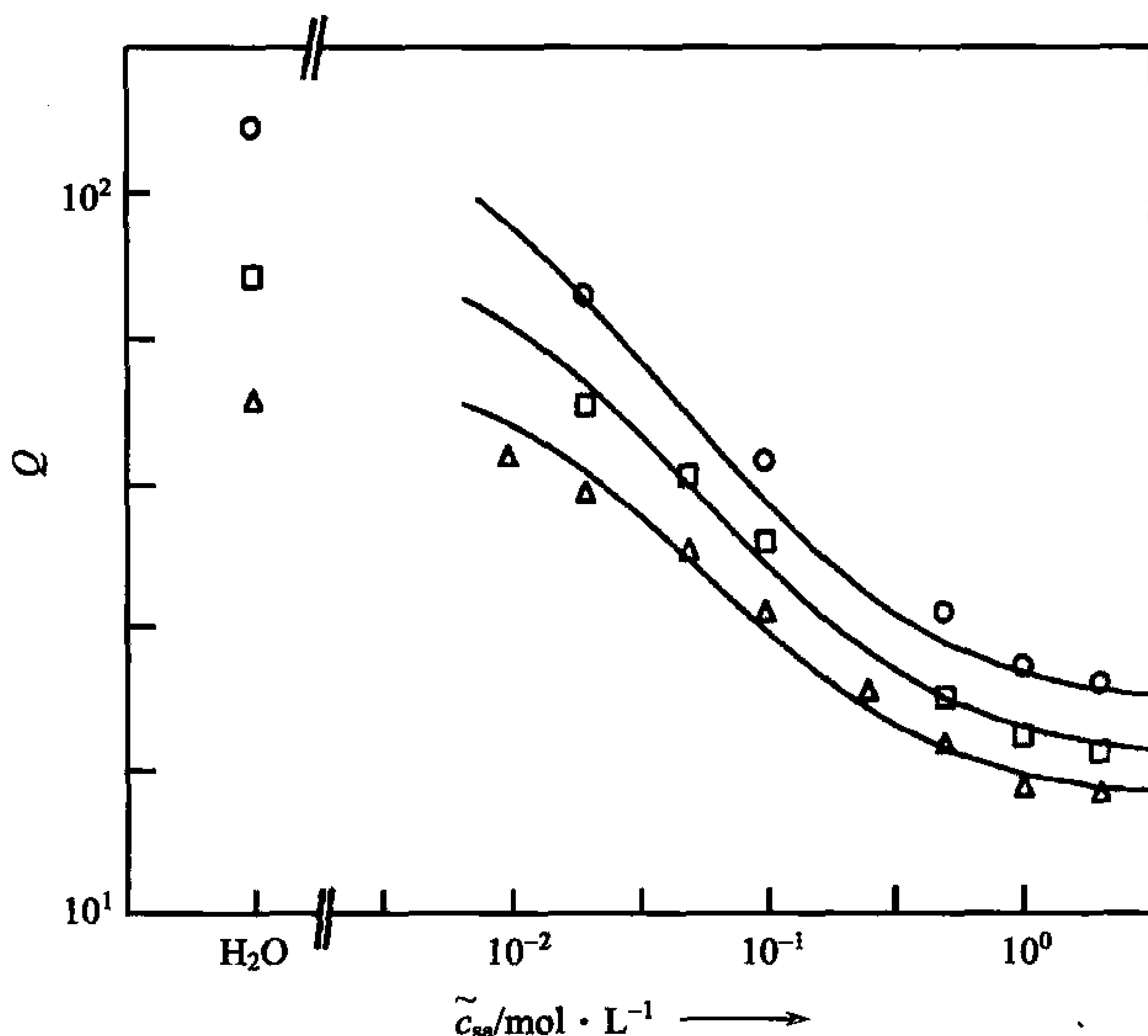


图 9.14 具有不同交联密度(260、433 和 606 mol · m^{-3})的聚丙烯酸凝胶：被水溶胀的平衡溶胀度与凝胶外氯化钠的浓度的关系。Schröder 和 Oppermann 的结果[115]

我们可以再一次考虑盐存在时的 Q 的变化规律。正如我们前面讨论过的(3.3.3 节)，盐降低渗透压。溶胀比同样也会下降，且实验也证实了这一点。这里，溶胀比下降超过一个数量级。从另一个角度讲，对聚电解质而言水是良溶剂，也就是，具有负的 χ 参数。很显然，这种有利的相互作用进一步促使水进入凝胶因此增大溶胀比。两种效应都可以从理论上处理。在 3.3.3 节中，我们推导出了唐南公式，它给出了处于高盐浓度环境中的聚电解质内的渗透压[忽略第一项的式(3.136)]

$$\Pi = \tilde{R}T\frac{\phi_{io}^2\tilde{c}_m^2}{4\tilde{c}_{sa}} \tag{9.141}$$

利用

$$\phi_{\mathrm{p}} = \tilde{c}_{\mathrm{m}} \tilde{v}_{\mathrm{m}} \tag{9.142}$$

平衡态就是

$$\tilde{c}_{p0} Q^{-1/3} = \frac{\phi_{\mathrm{io}}^2}{4 \tilde{c}_{\mathrm{sa}} \tilde{v}_{\mathrm{m}}^2} \frac{1}{Q^2} \tag{9.143}$$

或者

$$Q^{5/3} = \frac{\phi_{\mathrm{io}}^2}{4 \tilde{c}_{p0} \tilde{v}_{\mathrm{m}}^2 \tilde{c}_{\mathrm{sa}}} \tag{9.144}$$

在高的负 χ 参数情形下，溶剂的品质必须被考虑到，这时的溶胀平衡由式(9.145)给出

$$Q^{5/3} = \frac{1}{\tilde{c}_{p0}} \left[\frac{\phi_{\mathrm{io}}^2}{4 \tilde{v}_{\mathrm{m}}^2 \tilde{c}_{\mathrm{sa}}} + \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\tilde{v}_{\mathrm{s}}} \right] \tag{9.145}$$

唐南效应对渗透压的贡献在高盐浓度极限消失，我们就又回到了电中性网络的溶胀性质，也就是式(9.134)。

9.3　非牛顿熔体的流动

高分子作为广泛应用的材料所拥有的吸引力很大程度上是因为其容易加工的特性。加工过程主要在高分子熔体中进行，例如注塑成型、纺丝或成膜，并且高分子材料的一个明显的优势是它们的熔化温度相对较低。另一方面，高分子熔体的流动性质非常复杂，所以加工控制需要很广泛的知识。处理牛顿流体时，人们只需要一个参数，那就是黏度 η。原则上，知道了黏度我们可以计算任意流动情况下的应力。高分子流体的行为更加复杂。从一开始，也就是在低频或低剪切速率下，我们必须应用两个系数来表征它们的行为。正如我们已经在讨论线性响应时所看到的，除了剪切黏度，我们还需要知道与总是存在的弹性力相关的可回复的剪切柔量。在高剪切速率下，更多的复杂性出现了。这时，η 和 J_{e} 不再是常数而是随剪切速率的改变而改变。在这一节，我们将简要讨论这些现象。

为了使高分子熔体加工建立在一个坚实的基础之上，必须解决的问题是建立流变学的状态方程。流变学家处理熔体流动问题的方法通常是纯粹经验的。目标是找到准确描述给定流体中的时间依赖的形变或速度和由此产生的应力之间的解析表达式。理想情况下，所得公式应该普遍适用，也就是说，对任意可能的应变历史都适用，并且同时为了方便使用，它们应该具有简单的形式。正如我们将看到的，对高分子熔体而言，这是一个非常困难的任务。我们只能以非常有限的方式进入到这一领域并且将只谈论最简单的模型，著名的 **Lodge 流体(Lodge fluid)**。这一节主要的目的是介绍和讨论一些通常被用来表征高分子流动行为的标准实验。

它们模拟在实践应用中经常碰到的情形。

9.3.1　流变学材料函数

在高分子熔体加工过程中有两种不同的流动图像格外重要。首先是高分子流过一个管子。这时，所有的体积元都沿着平行于轴的直线移动。它们的速度并不均匀，中心的速度最快而管壁处最低，在管壁处的流体是固定的。速度变化的后果就是产生在相邻流动线内的体积元之间的摩擦力。很显然，在管子中的流动与剪切流动等价。与简单剪切类似，液体层互相滑过并且不改变形状。在**拉伸流动(extensional flows)**中，我们发现不同的形变模式。例如，我们在纤维生产的纺丝过程中就会碰到这种形变。现在，主要的特征是所有体积元的拉伸，这造成了形状上的很大变化；在剪切流动中给出的相邻层之间的滑动现在就不那么重要了。因此，我们至少必须分析两种形变模式。对给定高分子的初级的流变表征我们至少需要两种实验，我们将逐个讨论它们。

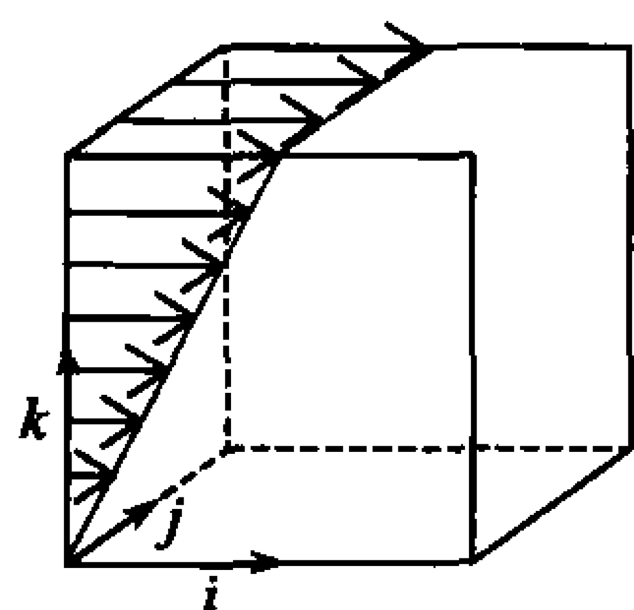


图 9.15　简单剪切流动的图像。箭头指示速度场

简单剪切流动(simple shear flow)与图 9.15 中给出的图像等同。速度场由式(9.146)给出

$$v_x = \dot{\gamma} z \tag{9.146}$$

$$v_y = v_z = 0 \tag{9.147}$$

剪切速率 $\dot{\gamma}$ 是唯一的参数。有一种被广泛应用，且能以非常方便的形式实现简单剪切流动条件的仪器。这就是图 9.16 左侧所示的**锥板式流变仪(cone-and-plate rheometer)**。高分子熔体被放在间隙处，如果间隙的夹角保持很小，那么各处的剪切速率恒定。在这个仪器的帮助下，我们可以进行不同的实验，例如，

(1) 确定在恒定剪切速率下的稳态性质；

(2) 在振荡剪切模式下进行测量；

(3) 在剪切线性增加的情况下观测应力的增加；

(4) 测量熔体在瞬间形变后的剪切和应力松弛；

(5) 研究卸下负载后的弹性回复。

表征高分子流体在低形变速率时的两个材料参数：黏度 η 和可回复的剪切柔量 J_e，可以被直接确定。η 可以从测量稳态条件下的扭矩得到，J_e 在撤掉负荷之后由于熔体的回缩而引起的回复的角位移中体现出来。从讨论橡胶的性质中，我们已经知道简单剪切是与法向应力的产生相关联的。更明确地说，我们发现一个不为零的主法向应力差。于是，我们可以预期在剪切形变的高分子熔体中，缠结网络的形变同样导致法向应力的出现。我们可以用锥板式流变仪进行直接的测量，因为这将产生一个推动的轴向力。因为其在橡胶中与剪切的平方成正比，或等效

的，正如我们将要学到的，与高分子熔体的剪切速率的平方成正比，法向应力构成了一个非线性现象。虽然它们在低剪切速率时可以很小，但是它们从最开始就存在。

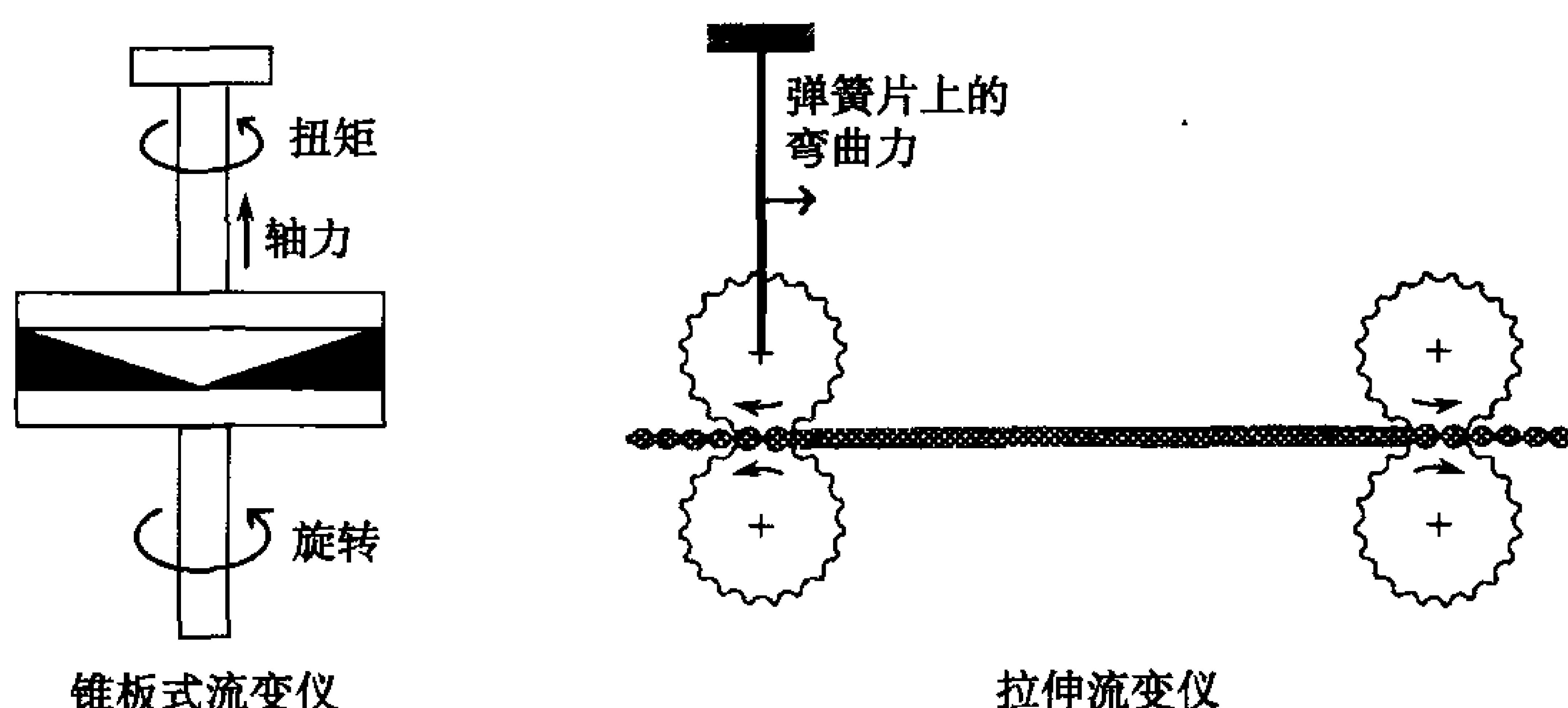


图 9.16　用以表征剪切流动（左图）和拉伸流动（右图）的标准实验方法。剪切黏度可以从锥板式流变仪测得的扭矩推导出来；主法向应力差可由轴向力推知。拉伸黏度可由拉伸流变仪中弹簧片测得的拉伸熔体纤维所需要的力推导出

拉伸流动状态下的熔体性质可以在**拉伸流变仪**(**tensile rheometer**)的帮助下进行研究。图 9.16 中的右图给出了基本的实验设置。一个圆柱形的高分子熔体棒，通常悬浮在液体基底上，被两对带有棱纹的滚轴拉伸。其中一个滚轴被固定在弹簧片上，以便拉伸过程所需的力可以由弹簧片的偏角测出来。如果滚轴以恒定的频率转动，很重要的一点是认清施加到熔体上的条件。很显然，这个过程实现了相对高分子熔体瞬时长度的恒定的伸长速率，也就是，每秒相对长度的变化是一个常数。表达成拉伸比 λ，我们有

$$\frac{1}{\lambda(t)}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const} \tag{9.148}$$

这个过程区别于夹住样品两端的夹具以恒定的相对速度拉伸的情形，因为那将导致

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const} \tag{9.149}$$

式(9.148)中的常数就是著名的**伸长的 Hencky 速率**(**Hencky rate of extension**)。我们为它选的符号为 $\dot{e}_{\mathrm{H}}$

$$\dot{e}_{\mathrm{H}} = \frac{\mathrm{d}\ln\lambda}{\mathrm{d}t} \tag{9.150}$$

鉴于以恒定伸长速率进行的实验导致一个随时间的线性伸长，那些以恒定的 Hencky 速率进行的实验则导致 λ 的指数时间依赖关系，

$$\lambda(t) = \exp(\dot{e}_{\mathrm{H}}t) \tag{9.151}$$

对固体样品，我们可以选择这两种拉伸过程之一。对液体样品而言，正如我们期望的那样，以恒定的 Hencky 速率进行拉伸是更合适的，因为包含在 λ 中的原始长度这时就不重要了。

我们现在就根据典型实验结果提供的实例来介绍主要的流变学材料函数。图 9.17 给出了应用锥板式流变仪得到的低密度聚乙烯在稳态剪切流动条件下的数据。曲线展示了与图 9.1 中类似的黏度的剪切速率依赖性以及主法向应力差的剪切速率依赖性。简单剪切流动产生的应力可以通常由下面一组方程表达：

$$\sigma_{xz} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \tag{9.152}$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{zz} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \tag{9.153}$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \tag{9.154}$$

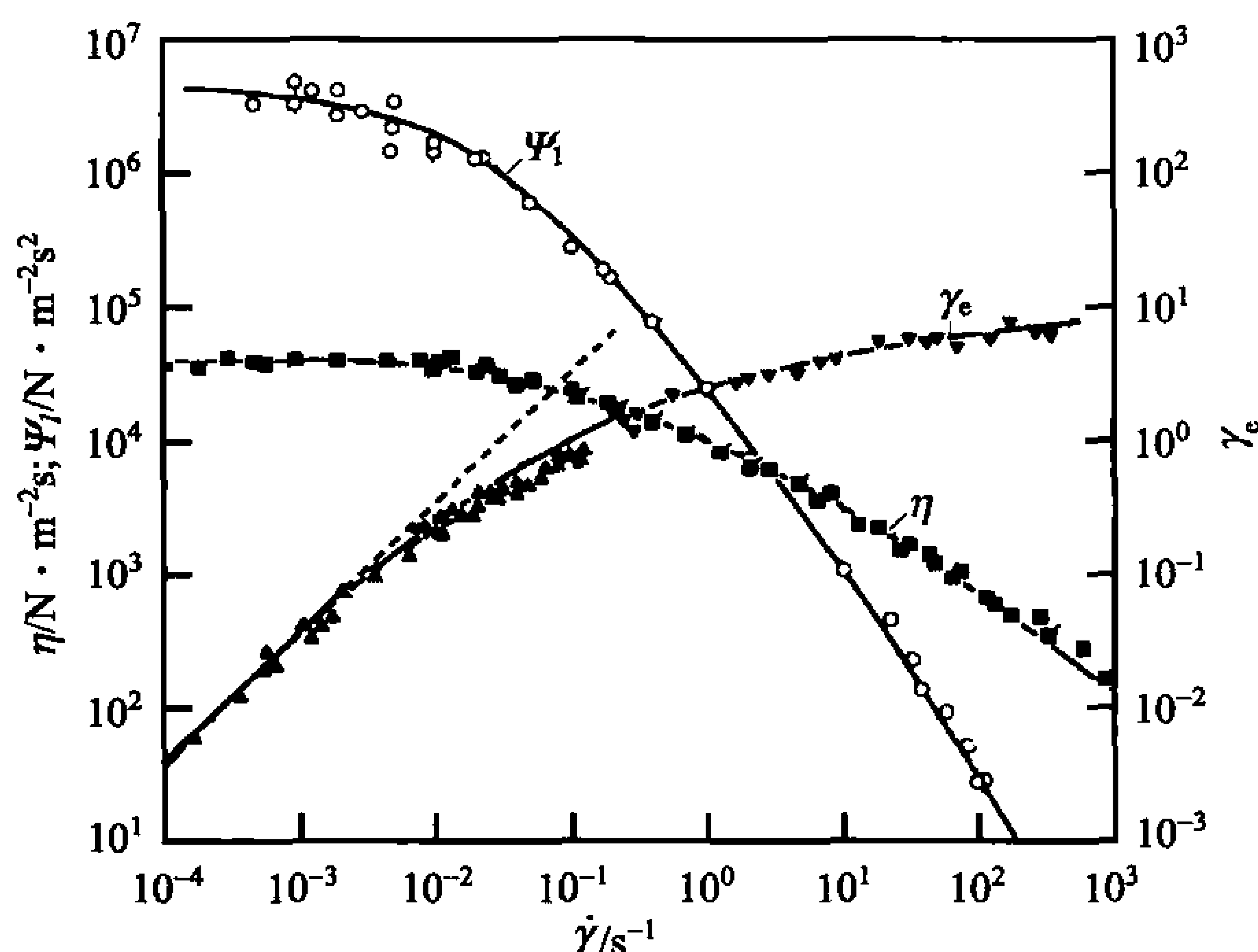


图 9.17 150℃下稳态剪切流动的聚乙烯：黏度 η、主法向应力系数 Ψ_1 和可回复的剪切应变 γ_e 的应变速率依赖性。点状线代表式(9.157)。Laun 得到的数据[116]

这些方程包括并因此定义了三个流变学材料函数：

(1) 剪切黏度 η；

(2) 主法向应力系数 Ψ_1；

(3) 次法向应力系数 Ψ_2。

所有的三个函数都依赖于剪切速率 $\dot{\gamma}$。Ψ_2 没有在图中出现，因为很难从锥板式流变仪的测量中把它推算出来。它可以由其他仪器得到并且结果显示 Ψ_2 比 Ψ_1 小很多，因此它对流动行为只有很次要的影响。测试中展示的重要结果是在应变速率超过 $\dot{\gamma}\approx10^{-2}\,s^{-1}$时观测到的对 η 和 Ψ_1 而言的剪切变稀。

图中第三条曲线，记为 γ_e，给出了去除外部扭矩后的剪切应变的回复量。这

是一个很有趣的实验现象。在低剪切速率下 γ_e 随 $\dot{\gamma}$ 的线形增加恰好被零剪切速率下的黏度和主法向应力系数值，η_0 和 $\Psi_{1,0}$ 所决定。这被 $\gamma_e(\dot{\gamma}\to 0)$ 的极限曲线吻合点状线表示的下述线性方程所揭示

$$\frac{\Psi_{1,0}}{2\eta_0}\dot{\gamma} = \frac{\sigma_{xx}-\sigma_{zz}}{2\sigma_{xz}} \tag{9.155}$$

这一吻合意味着零剪切速率下的可回复剪切柔量，根据 γ_e 有

$$J_e^0 = \lim_{\dot{\gamma}\to 0}\frac{\gamma_e}{\sigma_{xz}} \tag{9.156}$$

与零剪切时的黏度及主法向应力系数之间存在一定的关系。这个关系具有下面的形式：

$$J_e^0 = \frac{\Psi_{1,0}}{2\eta_0^2} \tag{9.157}$$

上面的关系式意味着，在低剪切速率极限，我们仍然只有两个独立的参数。主法向应力系数不代表一个独立的性质，而是可由两个控制线性响应的参数，J_e^0 和 η_0 推导出来。

图 9.18 给出了另外两个常见的实验。它描述**应力增加实验**(stress growth experiments)的结果，实验也是针对聚乙烯熔体开展的。图中包括了测试剪切和拉伸性质的实验结果，因此有利于直接比较。曲线展示了在时间零点加上稳态剪切引起的剪切应力增加和加上稳态拉伸流动引起的拉伸应力的发展。测量中应用了不同的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 和拉伸的 Hencky 速率 $\dot{e}_H$。

剪切实验的结果可以在**时间依赖的黏度(time-dependent viscosity)**的帮助下描述。它定义为

$$\eta^+(t,\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{xz}(t)}{\dot{\gamma}} \tag{9.158}$$

相似的，**时间相关的拉伸黏度(time-dependent extensional viscosity)**，定义为

$$\hat{\eta}^+(t) = \frac{\sigma_{zz}(t)}{\dot{e}_H} \tag{9.159}$$

被用来描述拉伸流动性质。增长期过后的稳态值

$$\hat{\eta} = \hat{\eta}^+(t\to\infty) = \frac{\sigma_{zz}}{\dot{e}_H} \tag{9.160}$$

就是**拉伸黏度(extensional viscosity)**或 **Trouton 黏度(Trouton viscosity)**。图中的结果很有启发性并且向我们展示了拉伸和剪切形变特征的不同。首先考虑低应变速率极限。这时，我们发现一个简单的结果，因为两条曲线的形状一致，只是相差三倍。正如我们下面将要看到的，应用类橡胶液体的 Lodge 状态方程，根据线性区域的流动性质可以推导出两条曲线。它们之间的差别和拉伸流动会产生更大的

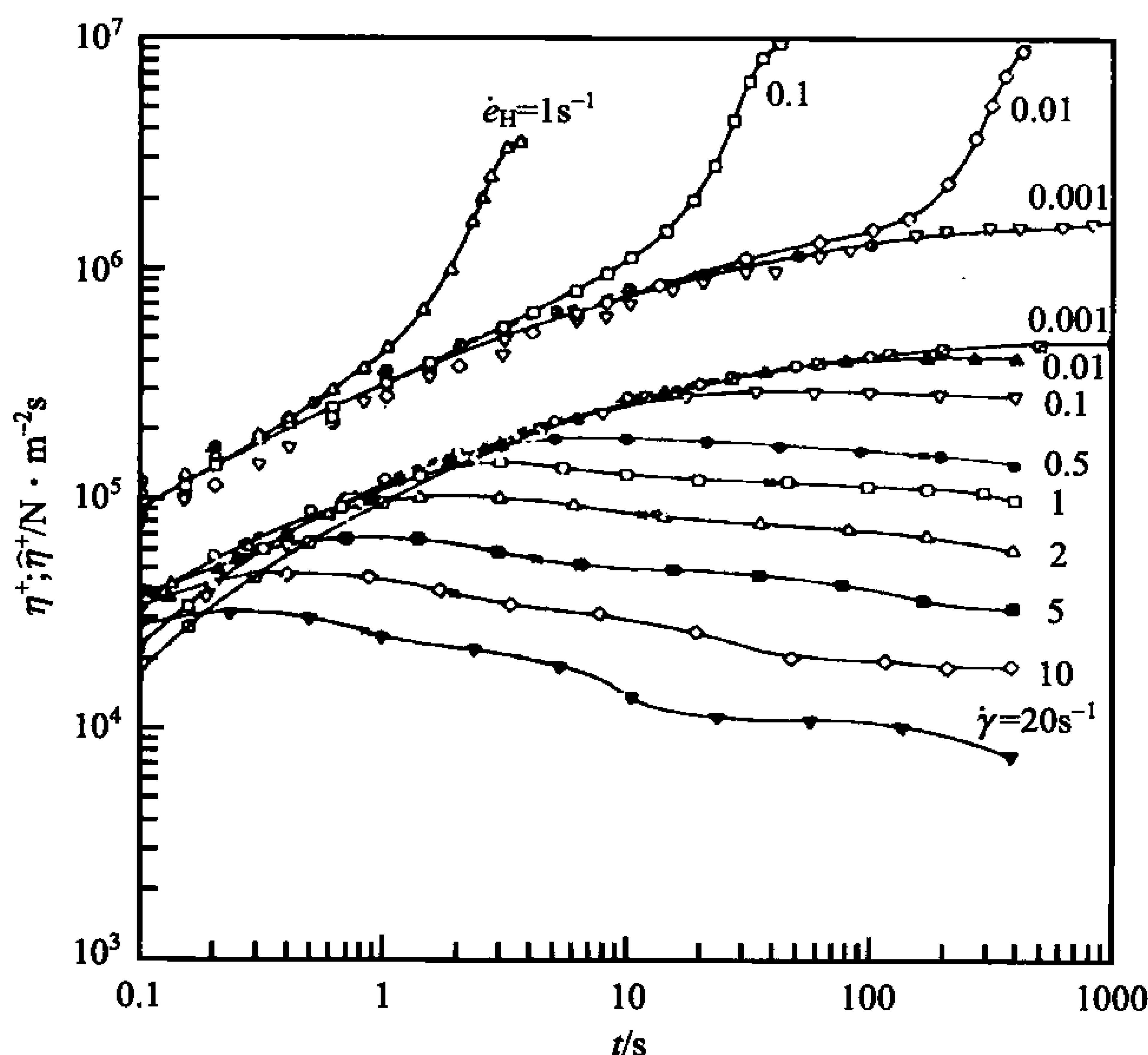


图 9.18 聚乙烯在 150℃下，不同形变速率下的应力增加实验结果：剪切实验 $\eta^+(t)$和拉伸实验 $\hat{\eta}^+(t)$。Meissner 的结果[117]

力的原因是显而易见的。对同样数值的 $\dot{\gamma}$ 和 $\dot{e}_H$，拉伸应变产生更大的形变。尤其有意思的是大应变速率时行为的比较。在两种情况下我们都观测到了对低应变速率曲线的特征偏离。剪切应力导致一个向更低数值的偏离，也就是导致剪切变稀。长时间之后的渐进值给出图 9.17 所示的稳态剪切黏度。相反的行为出现在拉伸模式，这时我们发现一个向更高数值的偏离，这意味着**应变硬化(strain hardening)**。在后一种实验中往往很难达到稳态，因为这之前经常会发生熔体纤维的破裂。有时也许会成功达到稳态，那么曲线就像图 9.19 中所示的那样。在稳态平台区达到之前的曲线形状使我们想到橡胶在单轴拉伸时的应力-应变曲线，正如图 9.1 中所展示的。这种相似性也许意味着，像在橡胶中一样，在熔体里，应变硬化也是由于自由链段有限的延伸性所致。其实，这并不是主要的原因。正如将在下一节展示的，如果应变速率变得比链内松弛速率大，Lodge 流体也预测了应力的增加。

更进一步的典型实验结果在图 9.20 中给出，它给出了稳态时的拉伸黏度的平台值与相应的拉伸应力 σ_{zz} 的关系。实验样品包括几种低密度聚乙烯(PE-LD)和一种线型聚乙烯(PE-HD)。对于大多数样品而言，在非线性区域我们首先观测到一个黏度的增加，然后对高的应变速率和应力，在越过一个最大值之后，我们观测到黏度的下降。我们可以把这种行为理解为两种效应的竞争。在应变硬化期之

后，进一步增加剪切速率会伴随着黏度的降低，这归因于取向纤维中缠结密度的降低，这与剪切变稀的原因类似。

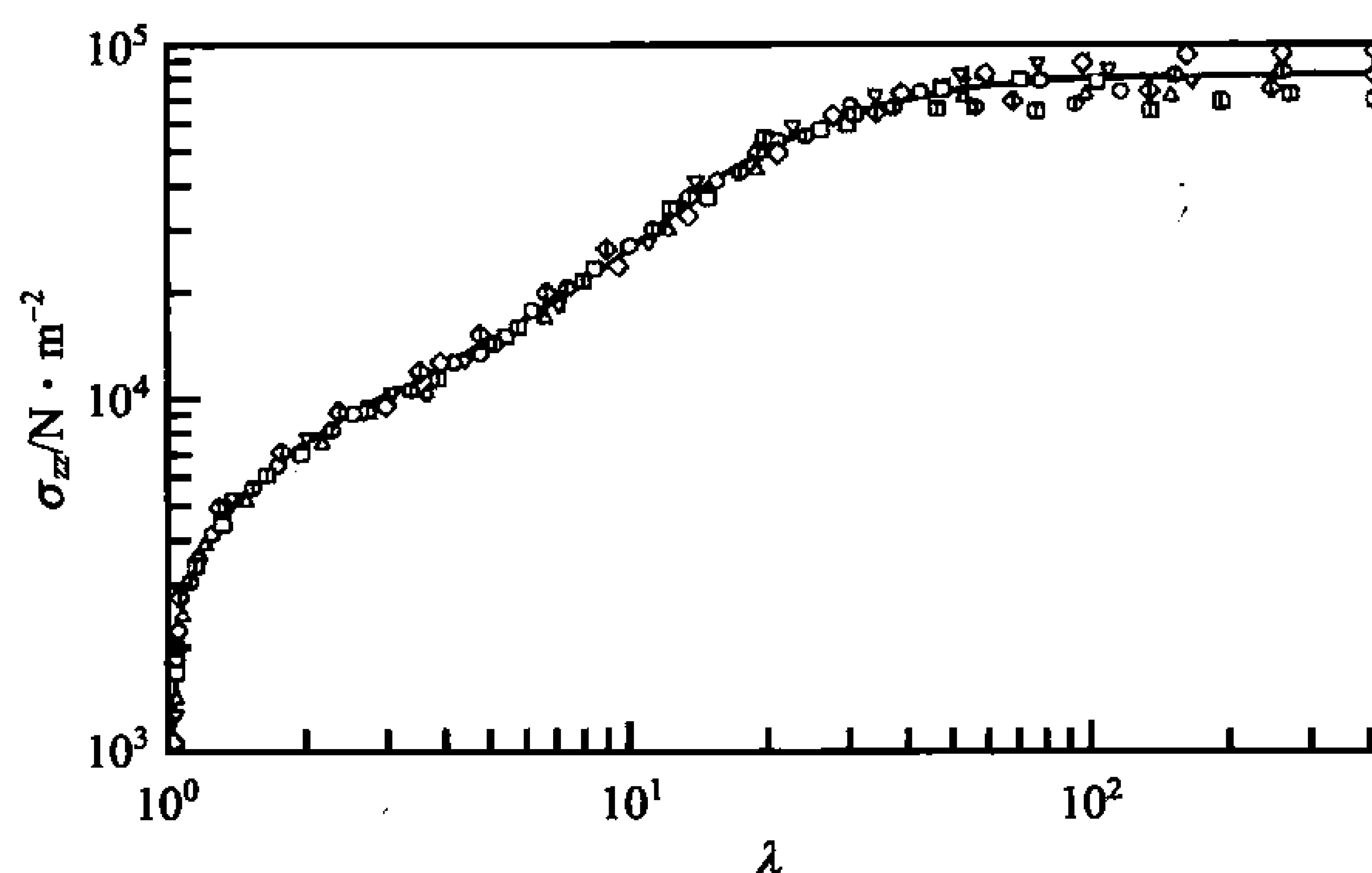


图 9.19　在 150℃，恒定的 Hencky 应变速率 $\dot{e}_H = 0.1\mathrm{s}^{-1}$ 下聚乙烯的拉伸应力增加曲线。数据来自 Laun 和 Münstedt[118]

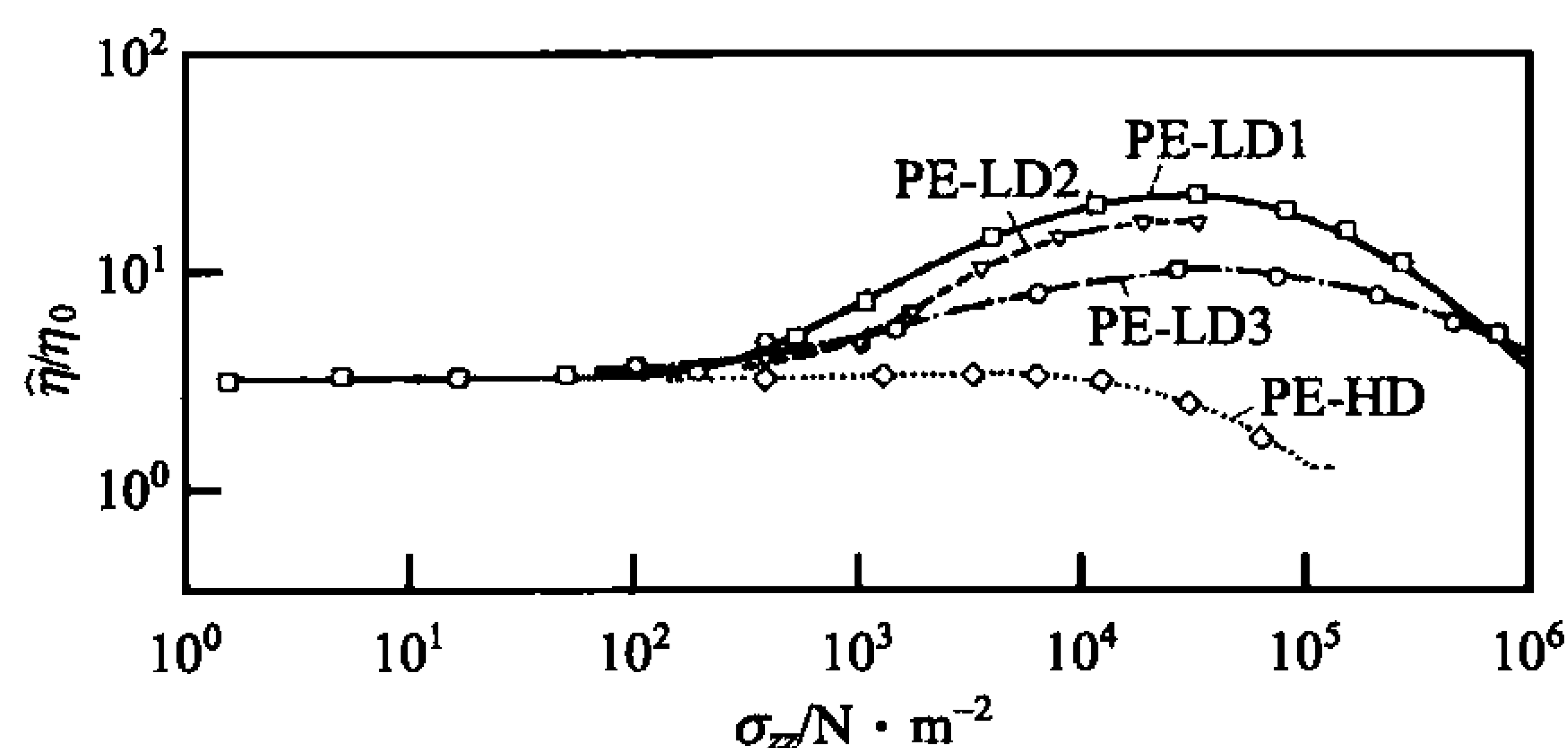


图 9.20　不同聚乙烯样品的稳态拉伸黏度 $\hat{\eta}$ 与施加的拉伸应力的关系。数据以相对于相应的零剪切速率黏度 η_0 为参照的约化形式给出。来自 Münstedt 和 Laun[119]

9.3.2　Lodge 液体

处理高分子熔体的流动需要一个能计算在给定流动场中所有 $\boldsymbol{r}$ 点处的应力张量的流变学状态方程。如果我们明确知道材料中 t 时刻位于 $\boldsymbol{r}$ 的点在过去时刻的所有轨迹，我们就有了流动动力学的完全描述。过去时刻的轨迹可以由下面的函数表示

$$\boldsymbol{r}'(\boldsymbol{r},t,t') \tag{9.161}$$

它描述在前面的 t' 时刻所在的位置 $\boldsymbol{r}'$。很明显，我们可以从假定 t 时刻的应力场 $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{r},t)$ 是所有材料点的轨迹的函数出发。但是，这一论断显然太普遍以至于没有

应用价值。我们已经在讨论橡胶的有限形变时学习到怎样简化这个问题。一个必要的简化是通过引进 Cauchy 张量 $\boldsymbol{C}$,或 Finger 张量 $\boldsymbol{B}$ 来实现的。正如我们所看到的,超弹性体的应力状态可以由函数 $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{C})$ 或 $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{B})$ 来描述。这一概念可以被推广并普遍化以用来处理高分子熔体中发生的时间相关的形变。对 Finger 张量,我们引进一个函数

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t,t')$$

它依赖于现在时刻 t 和前面的时刻 t',并且它的分量 $\boldsymbol{B}_{ij}$ 由式(9.162)给出

$$B_{ij}(t,t') = \frac{\partial r_i}{\partial r'_k}\frac{\partial r_j}{\partial r'_k} \tag{9.162}$$

这与前面的定义式(9.81)相似,但是现在应用到由位移函数 $\boldsymbol{r}'(\boldsymbol{r},t,t')$ 给出的 t' 时刻的熔体状态,而不是橡胶的自然状态。根据定义,**时间依赖的 Finger 应变张量(time-dependent Finger strain tensor)**$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t,t')$,表征发生在从过去的 t' 时刻到现在的 t 时刻的样品中 $\boldsymbol{r}$ 点附近的形变。在 Finger 张量的帮助下,我们已经写出了对所有超弹性体有效的普遍的状态方程。同样的,我们现在假定流动熔体中的应力可以表示成张量 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t,t')$ 的函数:

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{\sigma}[\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t,t')],t' < t \tag{9.163}$$

这个普遍的表达式首先考虑了因果律,因为它表达了 t 时刻的应力状态只取决于 t 以前的应变。第二,通过应用时间依赖的 Finger 应变张量 $\boldsymbol{B}$,我们从流动场中只提取那些产生应力的性质而去除了不改变应力的像整个物体的平动和转动等运动。因此,式(9.163)提供给我们进一步考虑的一个合适及合理的基础。

现在的问题是找到能描述实验结果的表达式。如果我们能成功构建一个能正确表示任意形变历史的应力的状态方程,那么我们也就有了完美的解决方案。要达到这一最终目标确实非常困难。但是,似乎我们有一个合适的起点。高分子流体和橡胶材料有很多共同点。最简单地看,我们发现,它们只有一点区别,那就是橡胶中的交联是永久的,而在流体中是暂时的,但仍然具有比所有内部平衡过程都长的寿命。因此,从一开始就寻找表达在理想橡胶的状态方程[式(9.74)]中的橡胶的性质的方程是有意义的。

Lodge 最早通过将式(9.74)与式(6.111)表达的玻尔兹曼叠加原理相结合来构建这样的公式。明确地讲,**类橡胶流体(rubber-like liquid)**的 **Lodge 状态方程(Lodge equation of state)**,具有下面的形式

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -\int_{t'=-\infty}^{t} G(t-t')\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}(t,t')}{\mathrm{d}t'}\mathrm{d}t' \tag{9.164}$$

玻尔兹曼叠加原理意味着应力是前面时刻应变状态改变的结果。在对小形变有效的线性理论中,这些可以用线性应变张量表示。在 Lodge 方程中,后面的改变被

时间依赖的 Finger 张量的改变所替代

$$-\mathrm{d}\boldsymbol{B}(t,t')$$

因此使我们能描述有限的应变。函数 G 的含义保持不变。它仍然表示应力松弛模量。

为了了解这个状态方程的含义，首先考虑简单剪切情况是有启发意义的。我们可以立刻写下时间依赖的 Finger 应变张量，只是用增量 $\gamma(t)-\gamma(t')$ 替代式(9.98)中为形变的橡胶导出的 γ。这导致

$$\boldsymbol{B}(t,t') = \begin{pmatrix} 1+[\gamma(t)-\gamma(t')]^2 & 0 & \gamma(t)-\gamma(t') \\ 0 & 1 & 0 \\ \gamma(t)-\gamma(t') & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{9.165}$$

下面，我们将 $\boldsymbol{B}$ 引入到 Lodge 状态方程，计算导数并因此得到所有的应力分量。剪切应力的结果是

$$\sigma_{xz}(t) = \int_{t'=-\infty}^{t} G(t-t')\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t'}\mathrm{d}t' \tag{9.166}$$

并且对主法向应力差我们有

$$(\sigma_{xx}-\sigma_{zz})(t) = 2\int_{t'=-\infty}^{t} G(t-t')[\gamma(t)-\gamma(t')]\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t'}\mathrm{d}t' \tag{9.167}$$

正像在理想橡胶中一样，次法向应力差消失。

$$\sigma_{yy}-\sigma_{zz} = 0 \tag{9.168}$$

因为代表了理想橡胶状态方程与玻尔兹曼叠加原理的结合，Lodge 方程提供了橡胶和流体性质之间的补充。弹性橡胶的牛顿流体的极限情况由下面两式表示

$$G = \mathrm{const} \tag{9.169}$$

和

$$G(t-t') = \eta\delta(t-t') \tag{9.170}$$

将恒定的 G 插入到 Lodge 方程中就重现了简单剪切下橡胶的弹性性质，正如我们会发现

$$\sigma_{xz}(t) = G\gamma(t) \tag{9.171}$$

$$(\sigma_{xx}-\sigma_{zz})(t) = 2G\int_{t'=0}^{t}[\gamma(t)-\gamma(t')]\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t'}\mathrm{d}t' = G\gamma^2(t) \tag{9.172}$$

如果取式(9.170)，我们得到

$$\sigma_{xz}(t) = \eta\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} \tag{9.173}$$

$$(\sigma_{xx}-\sigma_{zz})(t)=0 \tag{9.174}$$

也就是牛顿流体的流动性质。

下面让我们考虑对应力增加实验的预测。在应力增加实验中，一个线性的剪切增加被施加了，也就是

$$\gamma(t)=\dot{\gamma}(t)\text{for}t>0 \tag{9.175}$$

应用式(9.166)，对于时间依赖的剪切应力我们得到

$$\sigma_{xz}(t)=\dot{\gamma}\int_{t'=0}^{t}G(t-t')\mathrm{d}t' \tag{9.176}$$

并且对主法向应力差有

$$(\sigma_{xx}-\sigma_{zz})(t)=2\dot{\gamma}^2\int_{t'=0}^{t}G(t-t')(t-t')\mathrm{d}t'=2\dot{\gamma}^2\int_{0}^{t}G(t'')t''\mathrm{d}t'' \tag{9.177}$$

这些结果给出下面的表达式表达材料函数 $\eta^+(t)$和 $\Psi_1^+(t)$：

$$\eta^+(t)=\int_{0}^{t}G(t'')\mathrm{d}t'' \tag{9.178}$$

和

$$\Psi_1^+(t)=2\int_{0}^{t}G(t'')t''\mathrm{d}t'' \tag{9.179}$$

越过应力增长期之后达到的稳态值等于 $t\rightarrow\infty$的渐进值，也就是，

$$\eta=\eta^+(t\rightarrow\infty) \tag{9.180}$$

$$\Psi_1=\Psi_1^+(t\rightarrow\infty) \tag{9.181}$$

对稳态黏度和稳态主法向应力系数，我们因此得到下面的表达式

$$\eta=\int_{0}^{\infty}G(t'')\mathrm{d}t'' \tag{9.182}$$

$$\Psi_1=2\int_{0}^{\infty}G(t'')t''\mathrm{d}t'' \tag{9.183}$$

正如我们所看到的，它们都不依赖于应变速率 $\dot{\gamma}$。因此，作为第一个结论，Lodge状态方程不能描述剪切变稀现象。式(9.182)实际上与在线性响应理论框架下推导出的式(6.107)等价。Lodge 公式贡献的新结果是有关主法向应力差的式(9.183)。值得注意的是公式右侧已经出现在线性理论的式(6.108)中，那里表示的是 $G(t)$和可回复剪切柔量 J_e^0 之间的关系。如果我们应用后面的公式，我们就意识到 Lodge 类橡胶流体的三个基本参数，η_0、J_e^0 和 $\Psi_{1,0}$确实是相关联的

$$\Psi_{1,0}=2J_e^0\eta_0^2 \tag{9.184}$$

正如图 9.17 所示，这个结果完全重现了低剪切速率极限下的实验结果；图中点状直线就是基于这个关系的。我们因此可以得出以下结论，那就是 Lodge 方程准确描述剪切初期的高分子流体中法向应力的发展。

下面，我们考虑第二类实验并且检验 Lodge 模型在拉伸流动情况下的预测。再一次使用理想橡胶的方程，我们可以直接写出时间依赖的 Finger 应变张量 $\boldsymbol{B}(t,t')$。它具有如下形式

$$\boldsymbol{B}(t,t') = \begin{pmatrix} \left[\frac{\lambda(t)}{\lambda(t')}\right]^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \left[\frac{\lambda(t)}{\lambda(t')}\right]^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \left[\frac{\lambda(t)}{\lambda(t')}\right]^{2} \end{pmatrix} \tag{9.185}$$

式(9.185)是将式(9.80)中的参照自然状态的拉伸比 λ 替换成由比值 $\lambda(t)/\lambda(t')$ 给出的 t' 与 t 时刻的相对长度变化得到的。拉伸应力增加实验是在恒定的 Hencky 拉伸速率下进行的，拉伸从时刻零开始。正如式(9.151)所示，这导致了 λ 与时间成指数关系，因此也导致了时间依赖的 Finger 应变张量具有下面的形式：

$$\boldsymbol{B}(t,t') = \begin{bmatrix} \exp[-\dot{e}_H(t-t')] & 0 & 0 \\ 0 & \exp[-\dot{e}_H(t-t')] & 0 \\ 0 & 0 & \exp[2\dot{e}_H(t-t')] \end{bmatrix} \tag{9.186}$$

将 $\boldsymbol{B}(t,t')$ 代入到类橡胶液体的状态方程我们得到法向应力差

$$\begin{aligned}(\sigma_{zz}-\sigma_{xx})(t) &= -\int_{t'=0}^{t} G(t-t')\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}\{\exp[2\dot{e}_H(t-t')]\}-\exp[-\dot{e}_H(t-t')]\mathrm{d}t' \\ &= \dot{e}_H\int_{t'=0}^{t} G(t-t')\{2\exp[2\dot{e}_H(t-t')]\}+\exp[-\dot{e}_H(t-t')]\mathrm{d}t'\end{aligned} \tag{9.187}$$

在没有横向压力的情况下，也就是，

$$\sigma_{xx}=0$$

我们得到如下结果

$$\sigma_{zz}(t)=\dot{e}_H\hat{\eta}^+(t,\dot{e}_H) \tag{9.188}$$

其中

$$\hat{\eta}^+(t,\dot{e}_H)=\int_{t''=0}^{t} G(t'')[2\exp(2\dot{e}_H t'')+\exp(-\dot{e}_H t'')]\mathrm{d}t'' \tag{9.189}$$

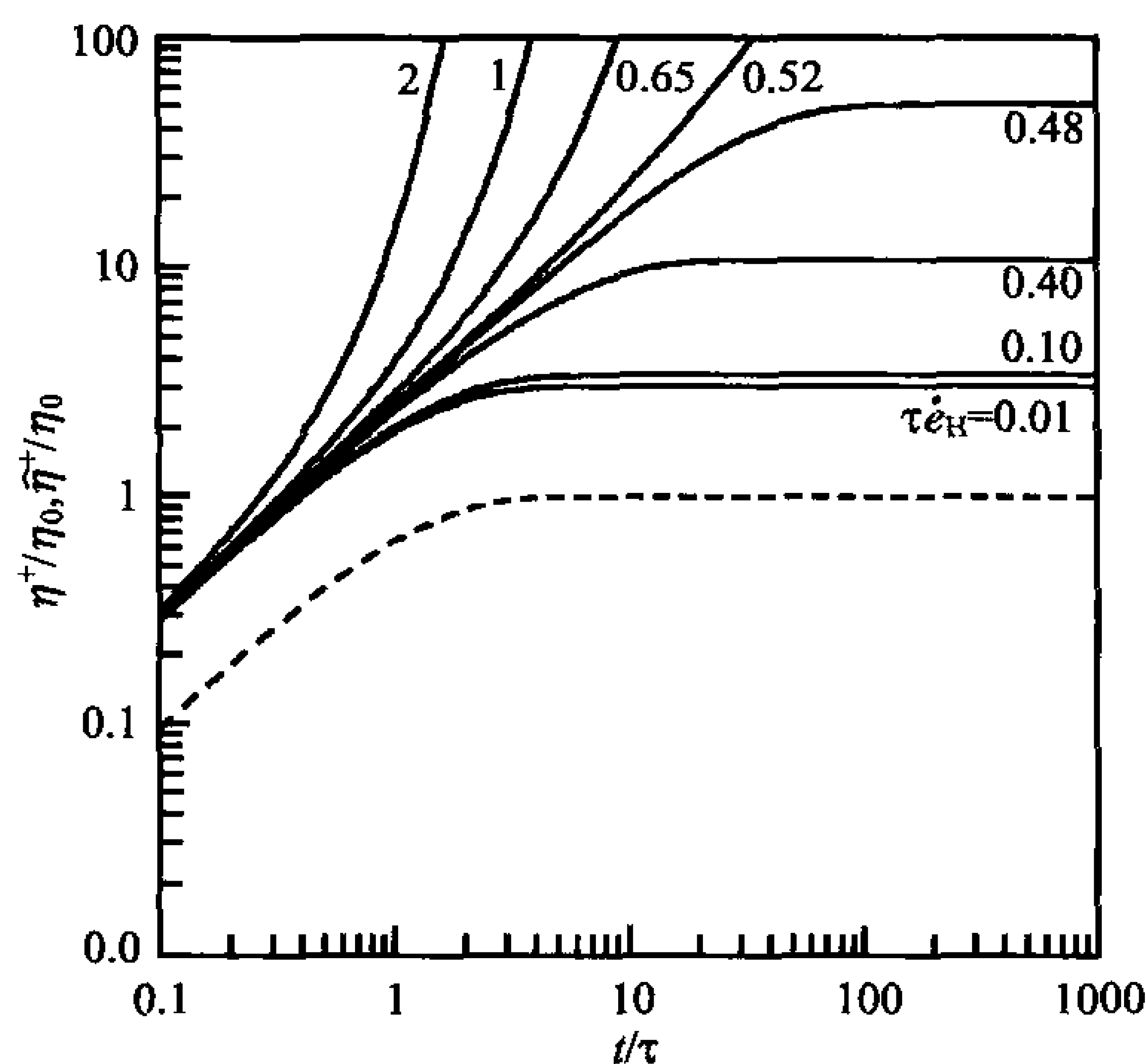


图 9.21　Lodge 状态方程预测的剪切和拉伸流动，η^+ 和 $\hat{\eta}^+$ 时的时间依赖的黏度。计算基于不同的 Hencky 应变速率 $\dot{e}_H$，其中假定单指数松弛模量 $G(t) \propto \exp(-t/\tau)$

图 9.21 给出了根据式(9.178)和式(9.189)计算的简单剪切和拉伸流动下时间依赖的黏度值。为简化起见，我们假定 $G(t'')$ 具有松弛时间为 τ 的单指数松弛行为。点状线代表简单剪切条件下的时间依赖的黏度值，$\eta^+(t)$，它与 $\dot{\gamma}$ 无关。对拉伸流动而言，我们发现一个本质的区别。正如我们所看到的，时间依赖的拉伸黏度 $\hat{\eta}^+(t)$ 随 $\dot{e}_H$ 增加并且当 $\dot{e}_H > 0.5\tau^{-1}$ 时出现应变硬化。

将这些计算得到的曲线与图 9.18 所示的实验曲线相比较是很有趣的。确实，在低形变速率极限下，即 $\dot{\gamma} \to 0$ 及 $\dot{e}_H \to 0$ 时，两者符合得非常完美。在模型计算和实验中我们都发现了 $\eta(t)$ 和 $\hat{\eta}(t)$ 是两个相差三倍的平行曲线。注意这个三倍的关系也出现在了静态条件下的橡胶中，那里我们看到 $E=3G$[式(9.32)和式(9.86)]。对于有限剪切速率下的剪切流动根本就没有一致性，因为剪切变稀现象没有被考虑进来。相似的，对大应变速率下的拉伸应力增加实验而言也缺乏一致性。虽然 Lodge 模型预测了黏度随应变速率的增加，但是实验曲线却与计算的数据不同。特别的，最后的一些数值表明在高应变速率下的黏度降低在模型中没有被考虑。因此，我们不得不下结论说，当与真实高分子熔体比较时，Lodge 模型的能力是有限的。它能提供的是在低应变速率时法向应力现象的准确预测，以及它也描述了在拉伸流动中观测到的部分的应力增强。

显然，改变一些假定是必须的，我们可以检查一下对 Lodge 模型的适度修正是否可以带来与实验结果一致性的提高。Lodge 模型仍然可以看成是一个很好的起点，因为它完美的重现了不依赖于总形变的低应变速率的数据。文献中存在很多有关如何进行修正的建议；但是，一个完全令人满意的只使用很少调节参数就能提供给定高分子所有量化的材料函数的状态方程目前还没有被发现。只是为了演示，我们将引用一个著名的方法，而不是给出一个综述，因为那样肯定超出了本书的范畴。式(9.164)的其中一个普遍形式为

$$\boldsymbol{\sigma} = -\int_{t'=-\infty}^{t} G(t-t')\frac{\mathrm{d}\Phi[\boldsymbol{B}(t,t')]}{\mathrm{d}t'}\mathrm{d}t' \tag{9.190}$$

这里,虽然松弛方程 $G(t-t')$ 保持不变,Finger 张量被一个依赖于 $\boldsymbol{B}(t,t')$ 及其不变量 $\mathrm{I}_B(t,t')$ 和 $\mathrm{II}_B(t,t')$ 的函数 Φ 所替代。这个修正使得考虑黏度下降效应成为可能。作为一个例子,我们可以将 Φ 分解成因子并写下

$$\Phi[\boldsymbol{B}(t,t')] = \exp[-\beta(\mathrm{I}_B(t,t') - 3)]B(t,t') \tag{9.191}$$

指数项起到像阻尼函数的作用在形变变大时导致应力降低,正如我们所期望的。

9.3.3 应力-光学定则

图 9.22 和图 9.23 展示了第一眼看上去令人相当惊奇的实验结果。很显然,流动的高分子熔体是双折射的,实验比较了拉伸聚苯乙烯中的时间依赖双折射

$$\Delta n = n_c - n_a \tag{9.192}$$

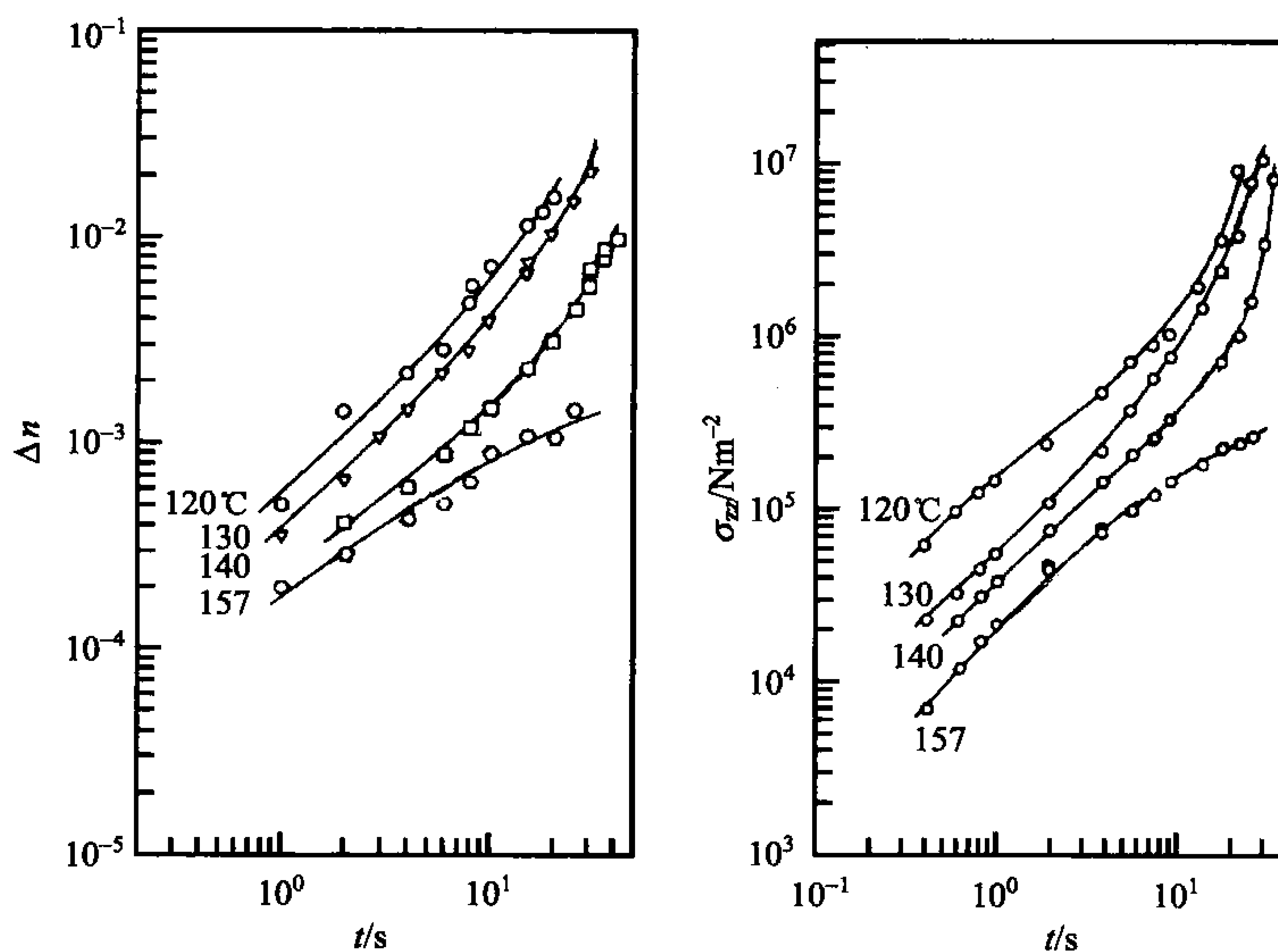


图 9.22　不同温度下拉伸($\dot{e}_\mathrm{H}=0.075\mathrm{s}^{-1}$)聚苯乙烯时的时间依赖的拉伸应力(右图)。同时测量的时间依赖的双折射(左图)。数据来自 Matsumoto 和 Bogue[120]

(n_c 和 n_a 沿着和垂直拉伸方向的折射率)和拉伸应力。图 9.22 展示的时间依赖性非常相似,并且确实,正如通过消除了所有曲线中的 t 而得到的图 9.23 给出的 Δn 和 σ_{zz} 的关系所示,甚至对所有的温度而言,存在一个严格的关系。更进一步,在很宽的应力范围内,存在一个线性的关系

$$\Delta n = \mathrm{const}\,\sigma_{zz} \tag{9.193}$$

因为只有法向应力差是定义明确的,我们更精确地写下

$$\Delta n = C_{\mathrm{opt}}(\sigma_{zz} - \sigma_{xx}) \tag{9.194}$$

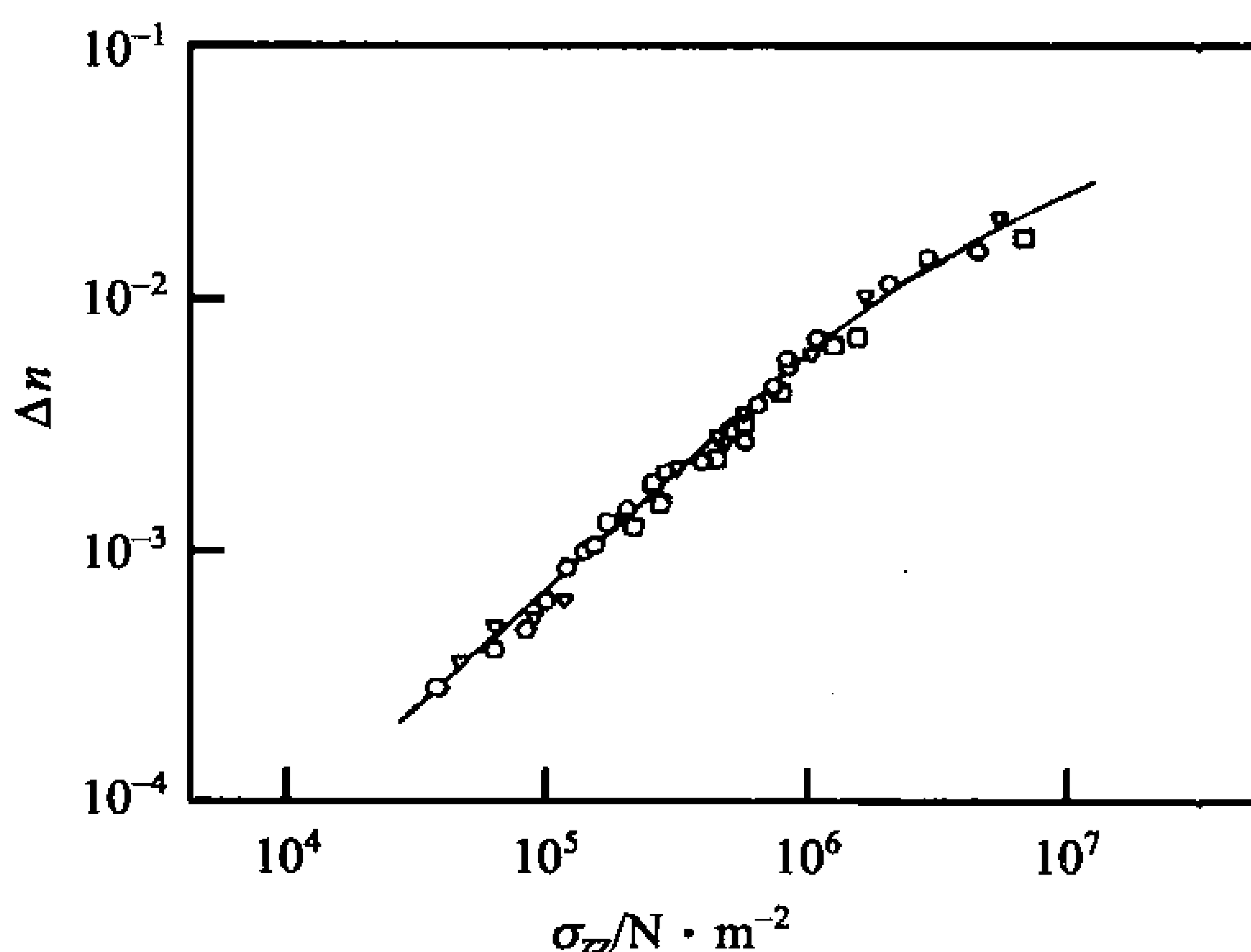


图 9.23　通过消除图 9.22 数据中的时间而得到的双折射与拉伸应力的关系[120]

式(9.194)被称为**线性应力-光学定则(linear stress-optical rule)**,并且通常对高分子熔体都有效。比例常数 C_{opt} 叫做**应力-光学系数(stress-optical coefficient)**,并且它的数值是每种高分子的特征性质。

线性的应力-光学定则在简单剪切条件下也成立。观测到的数据遵从在图 9.24 中简要画出的图像。图中显示了不同剪切速率下的应力张量和光学指标的主轴。通过数据估算证实这两个量的三个主轴总是一致的,正如图中给出的那样。主轴的倾斜角 θ_c,在无限小剪切速率下是 45°并且随 $\dot{\gamma}$ 的增加而朝零减小。应力光学定则这时可表示为

$$\Delta n = n_c - n_a = C_{opt}(\sigma_c - \sigma_a) \quad (9.195)$$

它可以通过同时测定双折射 $n_c - n_a$、倾斜角 θ_c 和剪切应力 σ_{zx} 来证实。通过直接的计算,我们得到,在实验室坐标系中,主应力 σ_a、σ_c 和剪切应力 σ_{zx} 有如下关系:

$$2\sigma_{zx} = (\sigma_c - \sigma_a)\sin(2\theta_c) \quad (9.196)$$

结合式(9.195)和式(9.196)给出

$$\frac{\Delta n \sin(2\theta_c)}{2\sigma_{zx}} = C_{opt} \quad (9.197)$$

图 9.25 展示了基于这个公式进行的 C_{opt} 的测试结果,实验在很宽的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 范围内测试

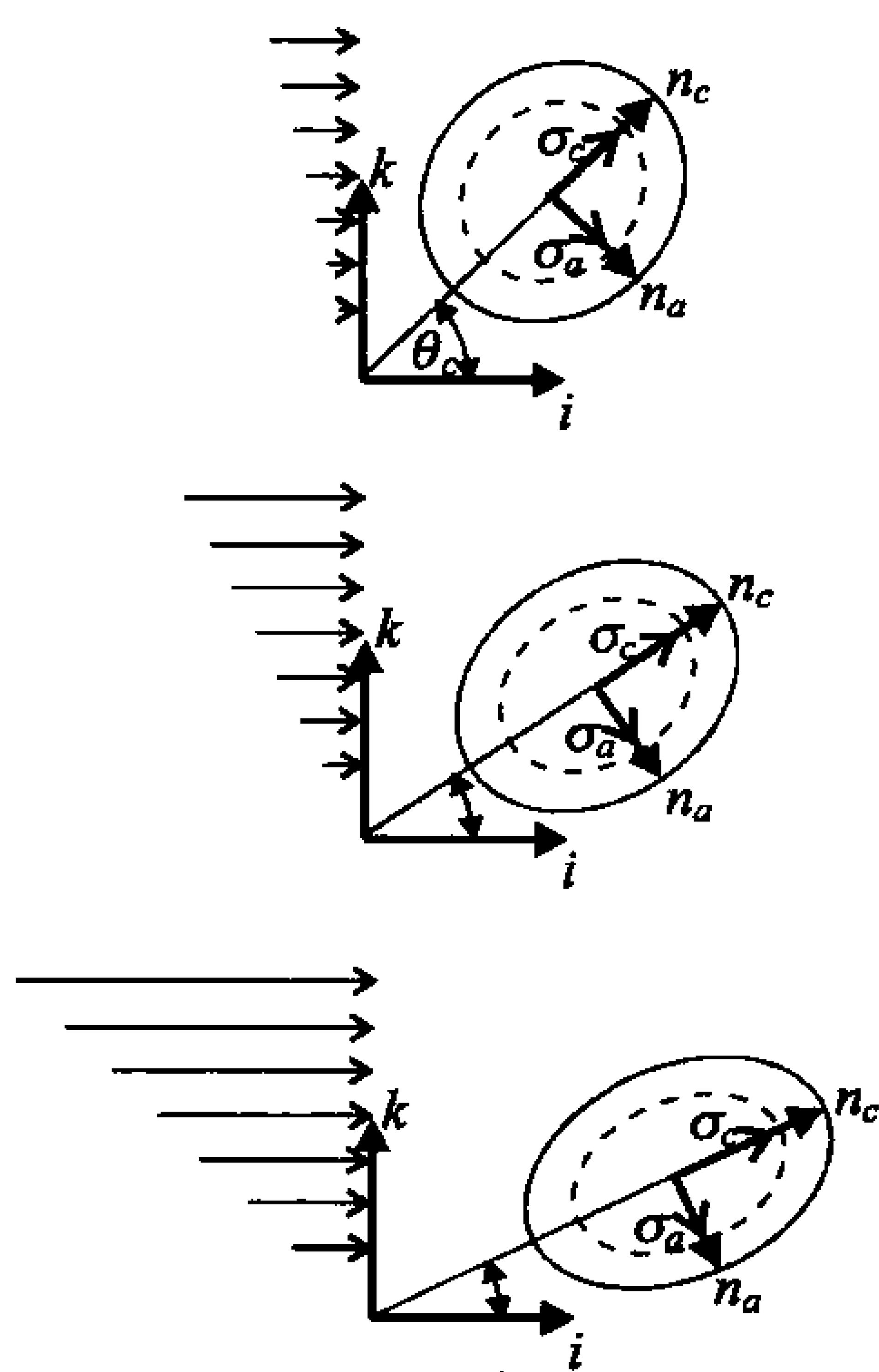


图 9.24　简单剪切作用下观测到的高分子熔体中的光学-应力关系:光学指标(实心线所示椭圆)和应力张量(虚线所示椭圆)显示它们主轴同样的取向以及双折射 $n_c - n_a$ 和主应力差 $\sigma_c - \sigma_a$ 之间的正比性。倾斜角 θ_c 随剪切速率的增加而减小

了两个不同的聚乙烯样品。正如我们注意到的，C_{opt}是一个常数，它与为了比较而加入到图中的剪切黏度 η 形成了显著的对比。这里我们发现了一个在非线性力学行为区域中有效的线性关系。我们确实是在非线性区域：双折射意味着链构象分布的变化，而结果导致了非线性。

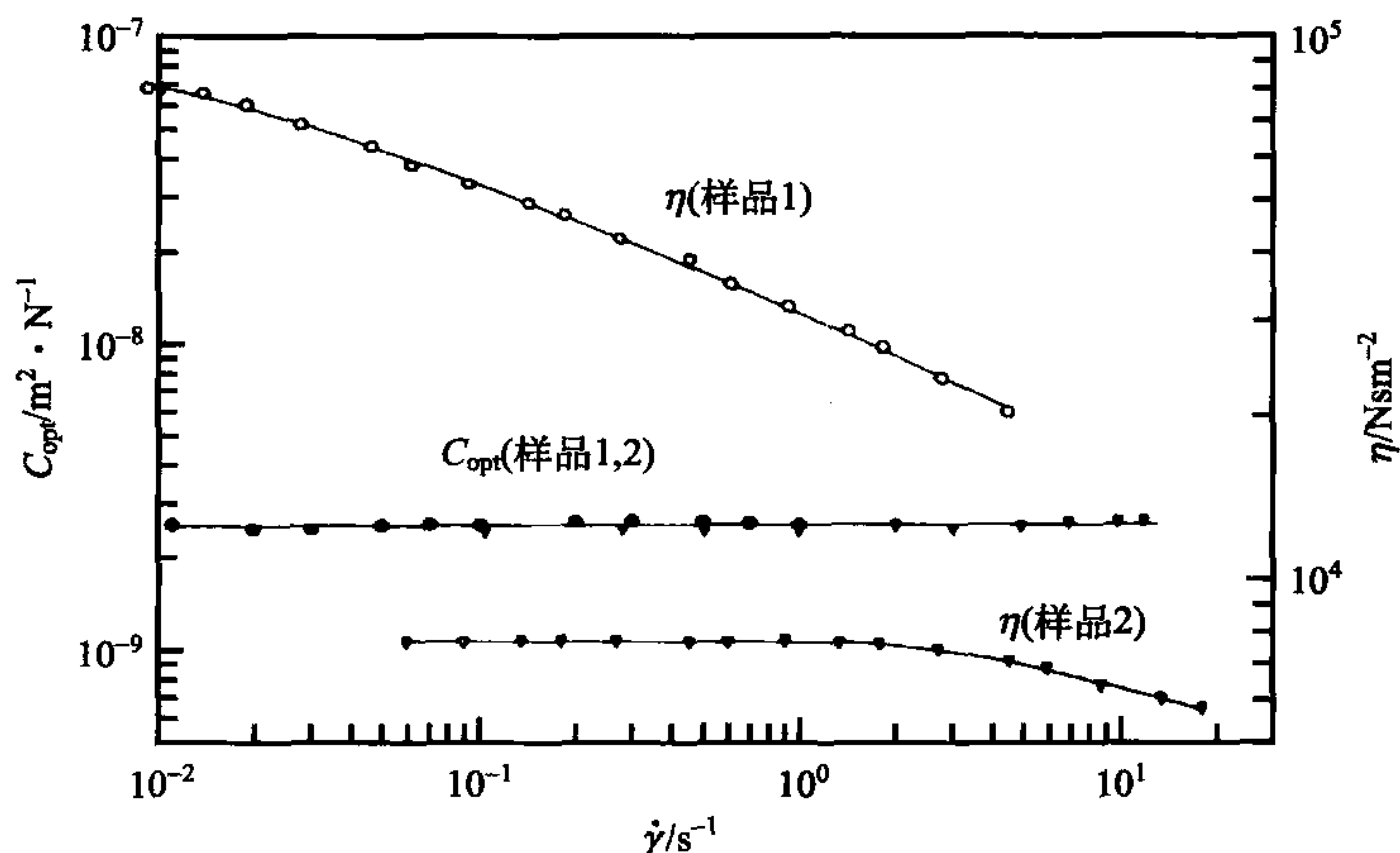


图 9.25　150℃下两种不同摩尔质量分布的聚乙烯样品的稳态剪切黏度和应力光学系数。Wales 的结果[121]

线性应力-光学定则的有效性是关于流动的高分子熔体中应力产生的物理本质的关键结果。通常地讲，高分子流体中的应力产生于作用在参考面两面的所有单体的力的总和。在高分子中，我们可以将它们分成两部分。首先有强的沿高分子链的共价键力，第二有所有相邻位置处的单体间的非键相互作用；这些单体可以属于相同或不同的高分子链。因为有了以上两种应力的贡献，所以一个问题就产生了，那就是它是怎么与应力-光学定则相符的。因为只有链内的形变产生光学效应，所以我们得出结论，那就是在高分子熔体流动中分子内力占主导地位，非键相互作用的影响可以忽略。确实，在这个假定下，应力-光学定则可以被证实和解释。我们依据 Rouse 模型的精神来描述高分子链，如图 9.26 所示。每个高分子都被分割成等长的小段，小段足够长以保证它们具有弹簧的表现，弹簧的力常数 b_R 由式(8.18)给出，

$$b_R = \frac{3kT}{a_R^2} \tag{9.198}$$

利用这样一个熔体中可能有或者没有缠结的高分子链的描述，我们可以推导线性的应力-光学定则。在前面的式(8.60)中，我们推导出了拉伸的弹簧对剪切应力 σ_{xz} 的贡献的表达式

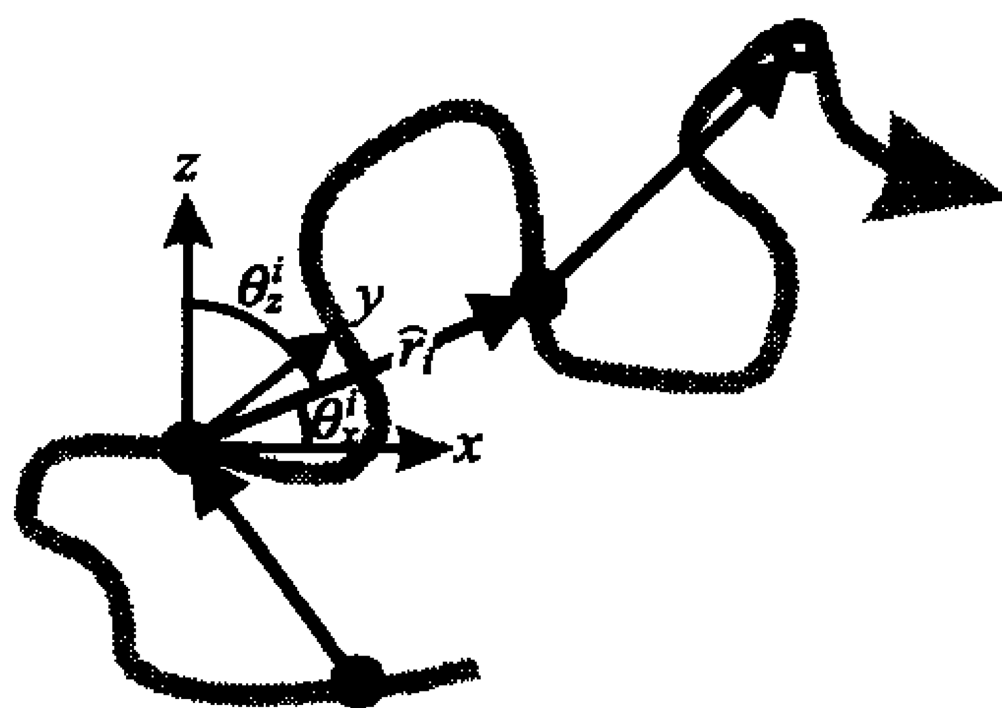


图 9.26　利用一系列自由连接的伸长为 $\hat{r}_i$ 和取向角为 θ_x^i、θ_y^i、θ_z^i 的弹簧来表示高分子链

$$\sigma_{zx} = \frac{b_R}{V}\sum_i \hat{x}_i \hat{z}_i$$

求和包括体积 V 中的所有沿 x 和 z 方向伸长为 $\hat{x}_i$ 和 $\hat{z}_i$ 的弹簧 i。因为所有弹簧的表现是等效的，所以也能写成

$$\sigma_{zx} = b_R c_{spr} \langle \hat{x}_i \hat{z}_i \rangle \tag{9.199}$$

这里，c_{spr}是弹簧的数密度。为了找到拉伸应力的表达式，同样的论点可以被应用。与式(9.199)完全类似，它是

$$\sigma_{zz} = b_R c_{spr} \langle \hat{z}_i \hat{z}_i \rangle \tag{9.200}$$

对于法向应力差，我们相应地得到

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = c_{spr} b_R (\langle \hat{z}_i^2 \rangle - \langle \hat{x}_i^2 \rangle) \tag{9.201}$$

右侧的平均包括两步，对每个弹簧涨落的时间平均和随后的对所有弹簧的平均。$\langle \hat{z}_i^2 \rangle$和$\langle \hat{x}_i^2 \rangle$描述所得到的沿 z(拉伸轴)和 x 的均方伸长。

正如图 9.26 描述的那样，引入总伸长 $\hat{r}_i$ 和取向角 θ_z^i 和 θ_x^i，我们可以对每个弹簧 i 写下

$$\hat{z}_i = \hat{r}_i \cos\theta_z^i \tag{9.202}$$

$$\hat{x}_i = \hat{r}_i \cos\theta_x^i \tag{9.203}$$

我们将上面的表达式带入 b_R 得到

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = c_{spr} \frac{3kT}{a_R^2} (\langle \cos^2\theta_z^i \rangle - \langle \cos^2\theta_x^i \rangle) \langle \hat{r}_i^2 \rangle \tag{9.204}$$

上面假定了 $\hat{r}_i$ 和取向角的涨落是独立的。因为对每个弹簧 i 有

$$\cos^2\theta_x^i + \cos^2\theta_y^i + \cos^2\theta_z^i = 1 \tag{9.205}$$

相应地，对所有的弹簧的平均

$$\langle \cos^2\theta_x^i \rangle + \langle \cos^2\theta_y^i \rangle + \langle \cos^2\theta_z^i \rangle = 1 \tag{9.206}$$

更进一步，由于整体的单轴对称性

$$\langle \cos^2\theta_x^i \rangle = \langle \cos^2\theta_y^i \rangle \tag{9.207}$$

因此

$$\langle \cos^2\theta_x^i \rangle = \frac{1}{2}(1 - \langle \cos^2\theta_z^i \rangle) \tag{9.208}$$

对法向应力差，我们得到

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = c_{\text{spr}} \frac{3kT}{a_{\text{R}}^2} \left(\frac{3\langle \cos^2\theta_z^i \rangle - 1}{2} \right) \langle \hat{r}_i^2 \rangle \tag{9.209}$$

右侧括号内的表达式表征样品内弹簧的取向程度，它就是众所周知的**取向度参数(orientational order parameter)**。我们将它标记为 $S_{\text{or}}^{\text{spr}}$ 并且简写出

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = c_{\text{spr}} \frac{3kT}{a_{\text{R}}^2} \langle \hat{r}_i^2 \rangle S_{\text{or}}^{\text{spr}} \tag{9.210}$$

下面，我们考虑一个弹簧的光学性质。拉伸的弹簧是一个光学各向异性的物体，并且我们可以写下相应的记为 β_{spr} 的极化率张量的普遍表达式。它一定具有以下形式

$$\beta_{\text{spr}} = n_{\text{m}} \beta F(f) \tag{9.211}$$

这里，β 代表平行于弹簧拉伸方向完全取向的一个单体单元的极化率张量，n_{m} 是每个弹簧中的单体数。$F(f)$ 是弹簧中拉伸张力的某种函数，它具有偶函数特征

$$F(f) = F(-f) \tag{9.212}$$

并且具有如下极限值

$$F(f \to 0) \to 0 \tag{9.213}$$

$$F(f \to \infty) \to 1 \tag{9.214}$$

有很好的论据支持式(9.211)。与拉伸弹簧同时施加的力 f 也使得相结合的链段取向。取向的程度一定只是 f 的明确函数，而不依赖于 n_{m}。如果我们考虑具有同样力的 n_{spr} 个弹簧的串联所导致的 β_{spr} 的变化，后面这一点会变得很清楚。当然，我们期望得到

$$\beta_{\text{spr}} \propto n_{\text{spr}} \tag{9.215}$$

并且这仅被式(9.211)满足。$F(f)$ 偶函数的对称性和极限 $F(f \to 0, \infty)$ 是由于很显然的原因。

我们也可以写出在小作用力时有效的 f 幂函数展开形式的表达式。在没有线性项时，有

$$\beta_{\text{spr}} = n_{\text{m}} \beta F_2 f^2 \tag{9.216}$$

其中

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{\text{d}^2 F}{\text{d}f^2} \tag{9.217}$$

在下一章中，我们将再一次讨论单轴形变样品的双折射。正如将要看到的，我们能

将 Δn 与样品中单体的取向程度相关联，它是被取向度参数，$S_{\rm or}^{\rm m}$，及每个单体的极化率的各向异性，$\Delta\beta$，所表示

$$\Delta n = \frac{\overline{n}^2+2}{\overline{n}}\frac{1}{6\varepsilon_0}c_{\rm m}\Delta\beta S_{\rm or}^{\rm m} \tag{9.218}$$

[见式(10.50)和式(10.28)]。应用同样的公式来计算弹簧的集合的 Δn 而不是单体的，我们得到

$$\Delta n = \frac{\overline{n}^2+2}{\overline{n}}\frac{1}{6\varepsilon_0}c_{\rm spr}\Delta\beta_{\rm spr} S_{\rm or}^{\rm spr} \tag{9.219}$$

因为弹簧的伸展从而导致力的涨落，所以我们写出弹簧极化率的各向异性，$\Delta\beta_{\rm spr}$，如下

$$\Delta\beta_{\rm spr} = n_{\rm m}\Delta\beta\langle F(f)\rangle \tag{9.220}$$

现在我们可以表达应力-光学比了。采用系列展开式(9.216)并应用式(9.210)、(9.219)和(9.220)，我们得到

$$\frac{\Delta n}{\sigma_{zz}-\sigma_{xx}} = \frac{\overline{n}^2+2}{\overline{n}}\frac{1}{6\varepsilon_0}\frac{n_{\rm m}\Delta\beta a_{\rm R}^2}{3kT}\frac{\langle f^2\rangle}{\langle \hat{r}_i^2\rangle}F_2 \tag{9.221}$$

因为

$$f = \frac{3kT}{a_{\rm R}^2}\hat{r}_i \tag{9.222}$$

并且对于理想链

$$a_{\rm R}^2 = n_{\rm m}a_0^2$$

最后的结果是

$$\frac{\Delta n}{\sigma_{zz}-\sigma_{xx}} = C_{\rm opt} = \frac{1}{2\varepsilon_0}\frac{\overline{n}^2+2}{\overline{n}}\frac{kT}{a_0^2}F_2\Delta\beta \tag{9.223}$$

根据上式，我们已经找到了一个对给定高分子而言确实是常数的 $C_{\rm opt}$ 的表达式。我们的结论是应力-光学系数包括三个微观参数，表示链刚性的单体尺寸 a_0、每个单体的光学各向异性 $\Delta\beta$ 以及与弹性回复力相关的系数 F_2。

这里，我们已经指出了线性应力-光学定则作为高分子熔体的一个基本性质，但是，它对橡胶同样有效，并且应力-光学系数不会改变。这种情形是必然的，因为在熔体和橡胶中应力都是产生于高分子链网络，所以上面所用到的论据对两个体系是等同的。作为例子，图 9.27 给出了天然橡胶样品的双折射和拉伸应力的关系。

线性应力-光学定则的有效性指向了高分子熔体中网络力的主导作用。Lodge 状态方程可以在这个基础上被解释。我们通过将橡胶与黏性流体的性质的适当组合而凭经验引进了公式。将这一公式与微观模型相关联是可能的。因为缠

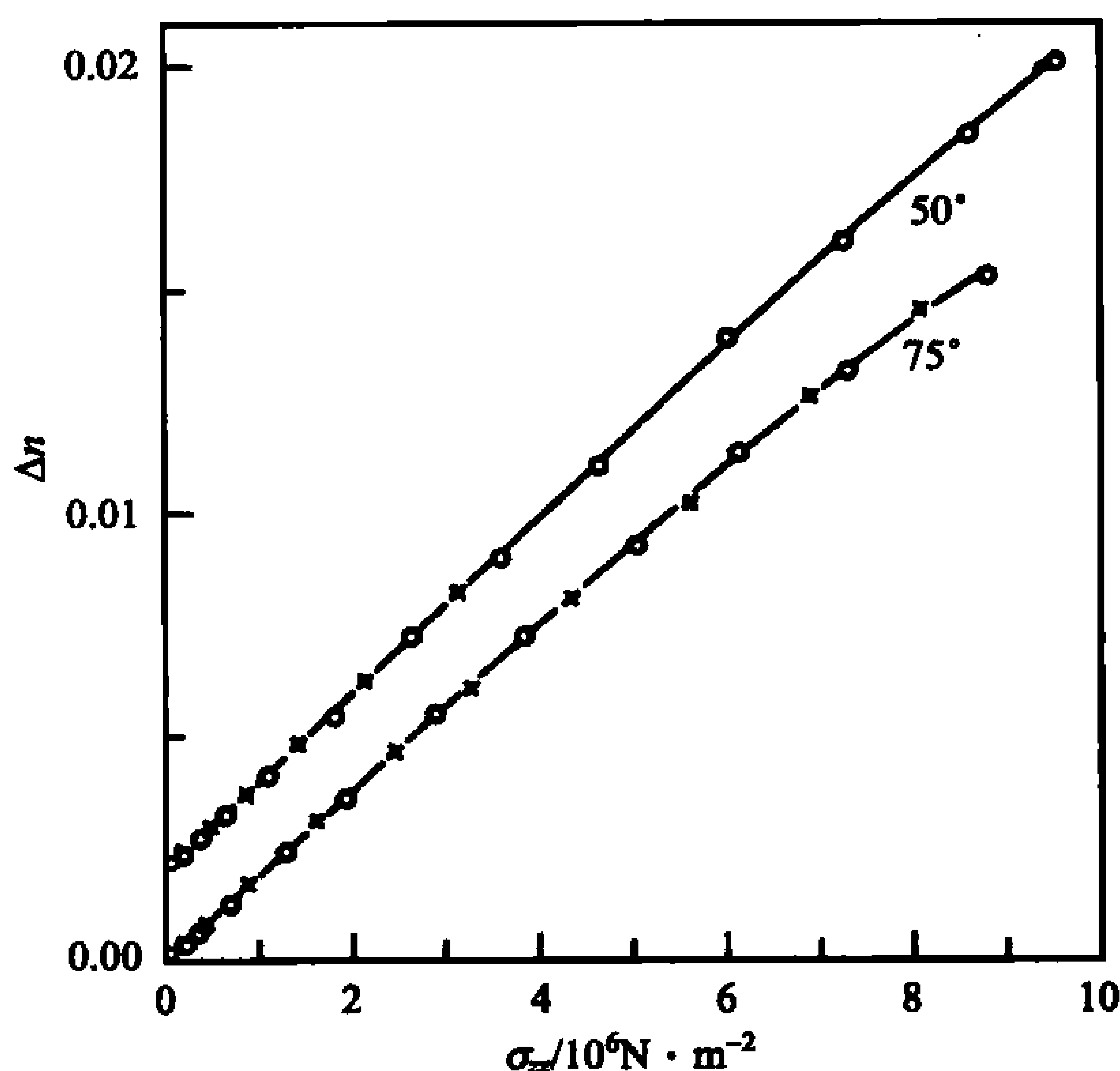


图 9.27　天然橡胶的双折射和拉伸应力的关系。上面的曲线被沿垂直方向平移了。Treloar 的工作[109]

结网络，虽然它的微观结构是临时的，但是在稳态条件下却导致不变的粘弹性质，我们必须假定承受应力的链序列的连续破坏和重建。这意味着在任意时刻网络都由不同寿命的链序列组成。只要一个这样的链序列存在，它就能跟上所有施加的形变。

为了描述这一情形，我们可以进行以下处理。设 $n(t,t')\mathrm{d}t'$ 是单位体积内承受应力的链序列数目，这些链序列产生于过去时刻 t' 时的 $\mathrm{d}t'$ 时间段，并且一直持续到现在的时刻 t。它们在 t 时刻对于应力的贡献可以表达成

$$n(t,t')kT\boldsymbol{B}(t,t')\mathrm{d}t' \tag{9.224}$$

如果我们采用理想橡胶的行为[式(9.74)和式(9.86)]。我们能得到一个与 Lodge 状态方程一致的方程如果写成

$$(\sigma+p1)(t)=\int_{t'=-\infty}^{t} n(t,t')kT\boldsymbol{B}(t,t')\mathrm{d}t' \tag{9.225}$$

这里所有不同寿命的有效链序列的贡献都被叠加起来了。为了演示这种一致性，我们重写 Lodge 方程

$$(\sigma+p1)(t)=-\int_{t'=-\infty}^{t} G(t-t')\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}(t,t')}{\mathrm{d}t'}\mathrm{d}t' \tag{9.226}$$

利用分步积分法

$$(\sigma+p1)(t)=-\boldsymbol{B}(t,t'=t)\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t'}(t'=t)+\int_{t'=-\infty}^{t}\frac{\mathrm{d}G(t-t')}{\mathrm{d}t'}\boldsymbol{B}(t,t')\mathrm{d}t' \tag{9.227}$$

因为

$$\boldsymbol{B}(t,t)=1 \tag{9.228}$$

我们可以把右侧第一项并入 $p1$ 并且写出

$$(\sigma+p1)(t)=\int_{t'=-\infty}^{t}m(t-t')\boldsymbol{B}(t,t')\mathrm{d}t' \tag{9.229}$$

其中

$$m(t-t')=\frac{\mathrm{d}G(t-t')}{\mathrm{d}t'} \tag{9.230}$$

这是类橡胶液体状态方程的第二种形式。$m(t-t')$ 被称为**记忆函数(memory function)**，因为它表征过去的记忆的淡化。因为式(9.225)和式(9.229)具有同样的形式，所以这里我们发现

$$m(t-t')=kTn(t,t') \tag{9.231}$$

承受负荷的链序列的出现和消失模型因此提供给我们一个 Lodge 液体记忆函数的可能解释。

进一步阅读

R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager: *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1 Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, 1977

R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager: *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 2 Kinetic Theory*, John Wiley & Sons, 1977

P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953

W. W. Graessley: *Viscoelasticity and Flow in Polymer Melts and Concentrated Solutions* in J. E. Mark, A. Eisenberg, W. W. Graessley, L. Mandelkern, J. L. Koenig: Physical Properties of Polymers, Am. Chem. Soc., 1984

H. Janeschitz-Kriegl: *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer, 1983

R. G. Larson: *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths, 1988

W. Retting, H. M. Laun: *Kunststoff-Physik*, Carl Hanser, 1991

M. Rubinstein, R. H. Colby: *Polymer Physics*, Oxford University Press, 2003

L. R. G. Treloar: *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, 1975

第10章　形变、屈服和断裂

日常生活中，使用聚合物材料的一个先决条件是它们的力学稳定性。在允许的负荷下塑料制品必须保持它们的外形，而且在通常的条件下必须保证它们不会断裂。因此，掌握好聚合物力学稳定性极限的知识是至关重要的。这一章将涉及这些**极限性质(ultimate properties)**。我们将讨论控制聚合物固体形变的机理和规律，并且也介绍一些经常使用的有关断裂力学的基本概念。人们在长期的聚合物加工中积累了非常丰富的知识，但由于篇幅所限，我们将仅仅考虑一些主要的发现。

除可逆部分之外，固体聚合物的形变通常还包括不可逆流动。通常，当样品被拉伸时，这种塑性流动就会立刻产生。当达到**屈服点(yield point)**时，塑性流动就变得更明显了。继续拉伸，使样品再次稳定的**应变硬化(strain hardening)**经常接着**应变软化(strain softening)**出现。温度在其中扮演着很重要的角色；此外，当液体或气体能渗透进入聚合物时，环境也会有一定的影响。从各种各样聚合物固体的观察结果来看，很明显有两条到达屈服的途径。它们呈现不同的外观，很容易被区分。第一种类型被认为是**剪切屈服(shear yielding)**。图10.1给出一个例子，描绘了一种高结晶度聚乙烯的行为。以恒定的拉伸速率拉伸样品产生图示的荷重-伸长曲线。应力开始时增加，然后当到达屈服点时，它经过一个最大值并在样品某处出现一条**细颈(neck)**。继续拉伸，细颈扩展至整个样品的长度。这种**冷拉(cold-drawing)**发生在恒定的拉伸应力下，最终把样品拉长至原有长度的若干倍。如果拉伸继续进行下去，应力再一次增加，直至断裂点。图中包含的示意图演示了所有这些变化。不出现细颈的剪切屈服也能发生，它导致样品呈现一个不断生长的均匀塑性形变。在下一节，我们将以低结晶度聚乙烯作为例子来详细阐述这种更简单的情况。对所有的半结晶聚合物来说，剪切屈服是一种典型的屈服方式，但是它也适用于一些非晶态聚合物。聚碳酸酯就是一个例

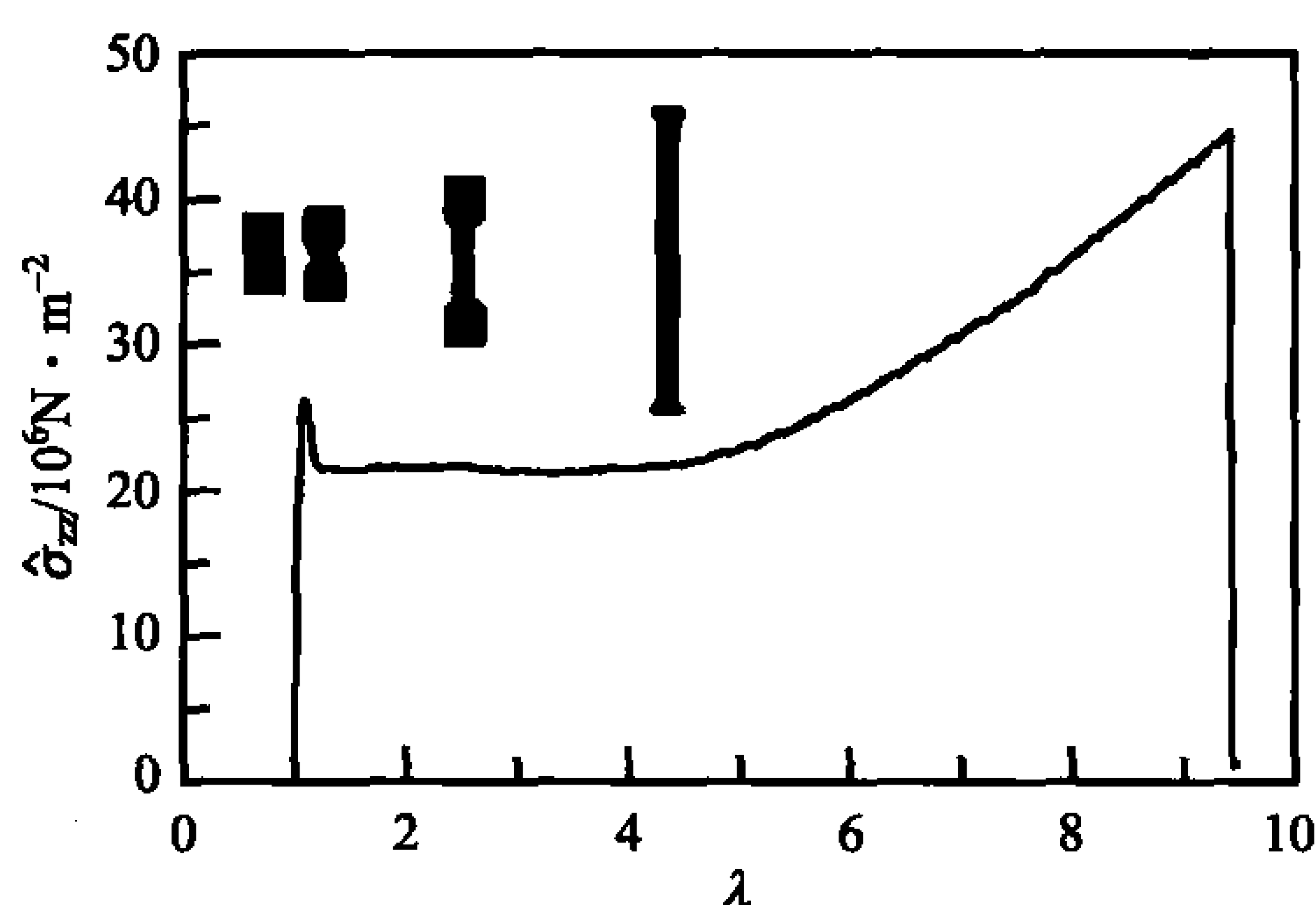


图10.1　聚乙烯样品($M=3.6\times10^5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\phi_c=0.8$，拉伸速率$\text{d}\lambda/\text{d}t=2.4\times10^{-2}\text{s}^{-1}$)的荷重(表观拉伸应力$\hat{\sigma}_{zz}$)-伸长(比$\lambda$)曲线以及样品外形变化示意图

子。图 10.2 给出了一张细颈正在发展的被拉伸聚碳酸酯照片。这幅图可以解释剪切屈服名称的由来：我们在这里观察到**剪切带**(**shear bands**)，并且它们沿着最大剪切力的方向优先取向。

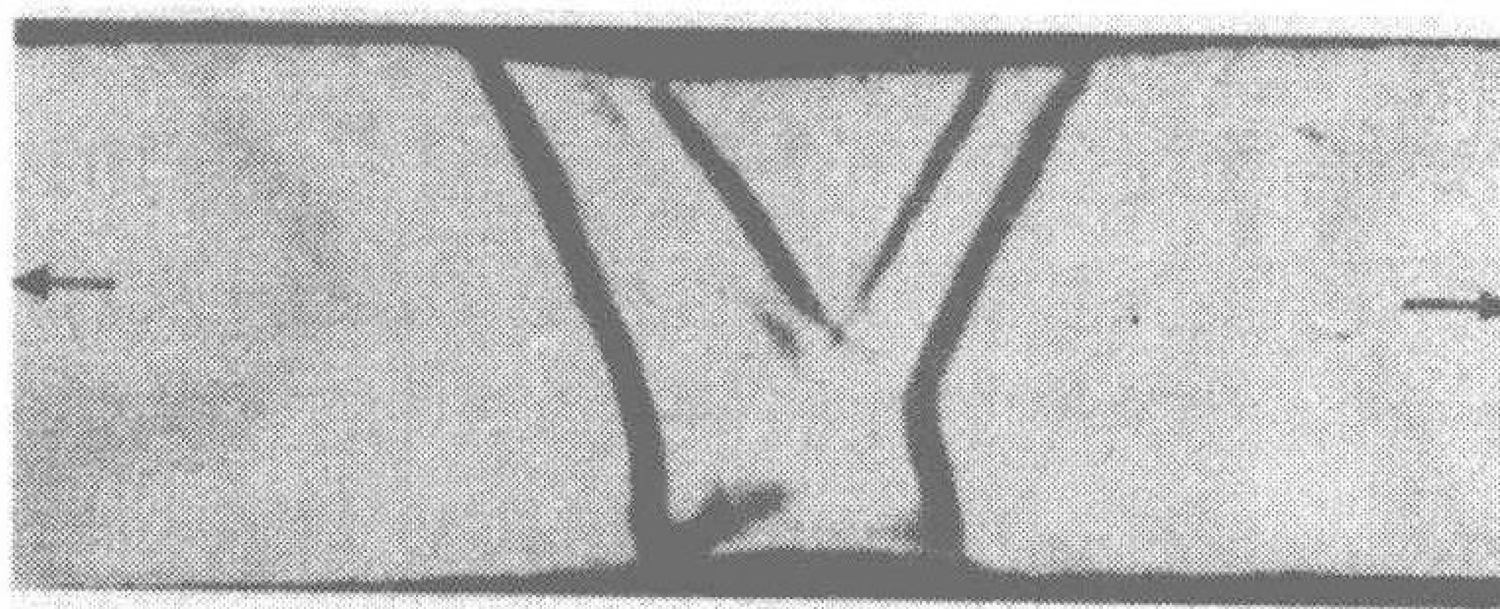


图 10.2　聚碳酸酯样品中观察到的成颈开始时剪切带的形成。箭头表示施加拉伸应力的方向。该显微镜照片来自 Morbitzer[122]

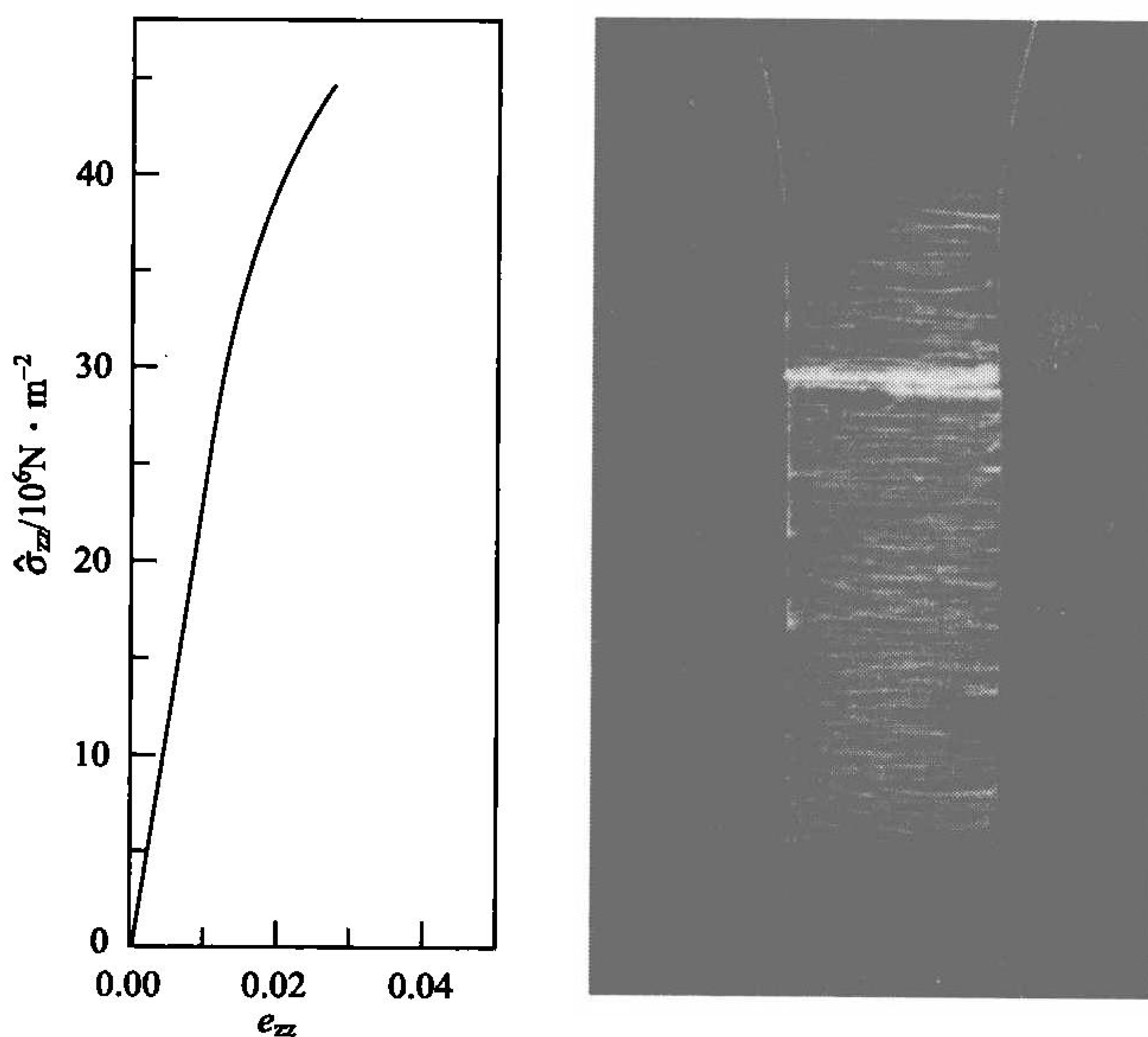


图 10.3　聚苯乙烯样品的应力-应变曲线和显示银纹的照片

第二种屈服的途径可以在例如聚苯乙烯中观察到。图 10.3 再次描述了荷重-伸长曲线。应力首先是线性的增加，但是在轻微的弯曲之后，样品在最大应力到来之前就断裂了。在断裂之前的弯曲范围内，应力发白被观察到，正如照片所示。仔细的观察就会发现生成了许多包含微形变区域的孔穴。这些局部化的塑性流动带被称为**银纹**(**crazes**)，而**银纹化**(**crazing**)是用来表述另外一种机理的术语。剪切屈服和银纹化不是相互排斥的二选一过程。两者经常一起出现，或者交替出现。哪

一种机理占支配地位取决于应力条件和温度。

断裂前塑性流动的大小决定一种聚合物样品的**延展性(ductility)**。在**韧性(tough)**材料中,相当多的能量通过断裂之前的屈服过程被耗散掉了。相反,**脆性(brittle)**样品没有出现许多前述的塑性流动就发生断裂。很显然,两者在断裂能量上是存在差别的,脆性样品的断裂能要比韧性化合物低许多。断裂能由荷重-伸长曲线下的面积所决定,能够用来衡量某种样品的延展性。因此,对于我们的例子,聚乙烯被认为是韧性的,而聚苯乙烯是脆性的。

延展性随温度而改变。如图 10.4 所示,该图给出了不同温度下聚氯乙烯(PVC)的测量结果。另外,一系列来自同一温度不同应变速率下的荷重-伸长曲线也包括在其中。相对于聚乙烯,聚氯乙烯总是脆性的,且样品的脆性随温度的降低和应变速率的增加而增加。这些经常看到的趋势有着显而易见的原因。屈服是基于特殊的松弛过程,因而依赖于应变速率与各个松弛速率之比。大的比值意味着塑性流动不能发生,这将导致脆性行为。有时候,高应变速率下的早期断裂是由绝热升温效应引起的。如果热不能足够快速地被导走,微晶可能会熔化,样品将通过一种熔化断裂而被破坏。韧性是一种在许多应用中都需要的特性。对高性能聚合物材料的期望是它同时具有在屈服点的高应力、高的弹性模量值和大的延展性。实现这些综合的性能是一项艰巨的任务,也是工业研究的一个主要目标。

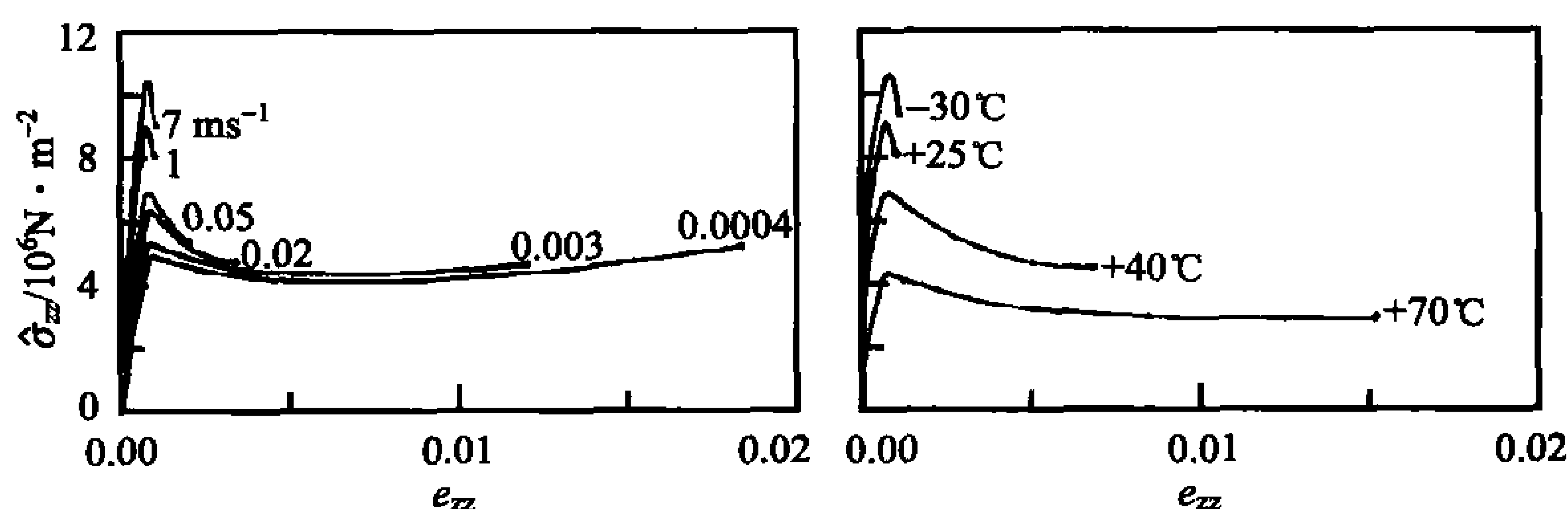


图 10.4 室温下不同应变速率测得的聚氯乙烯应力-应变曲线(左图)和应变速率恒定($\dot{e}_{zz}=10^{-3}s^{-1}$)而温度不同的曲线(右图)。来自 Retting[123]

10.1 半晶高分子的剪切形变

如果力以拉伸、压缩或简单剪切的方式应用于半结晶聚合物,形变将在恒定的体积下发生。因此,它们总是由可逆的弹性剪切和不可逆的剪切屈服组成。在这部分我们将讨论**拉伸形变(tensile deformations)**的性质。已经发现,形变机理在三个临界应变处发生改变,即应变软化,应变硬化和失去样品初始形状的记忆。拉伸应力是由来自于无定形网络,微晶骨架和黏性力的贡献组成的,而且实验能使它们

实现分离。

10.1.1 临界应变

为了描述一个样品的拉伸形变性质，许多不同的实验是必需的。乙烯和醋酸乙烯酯共聚物(PEVA12，12%乙酸乙烯酯含量，$\phi_c=0.33$)的测量结果提供了一个有指导性的典型例子。

拉伸应力使 PEVA12 均匀的形变，也就是没有成颈现象。图 10.5 给出了描述拉伸应力

$$\sigma_{zz}=\frac{f}{A} \tag{10.1}$$

(f 为外力，A 为变化的横截面积)和**真应变(true strain)**或 **Hencky 应变(Hencky strain)**

$$e_H=\ln\lambda \tag{10.2}$$

之间相互关系的**拉伸曲线(stretching curve)**。拉伸曲线是在固定的 Hencky 应变速率 $\dot{e}_H=0.005s^{-1}$下测得的。曲线的形状呈现高度的非线性。它说明在屈服点有一个应变软化，位于 $e_H\approx0.1$。随后在 $e_H\approx0.6$ 处出现应变硬化。

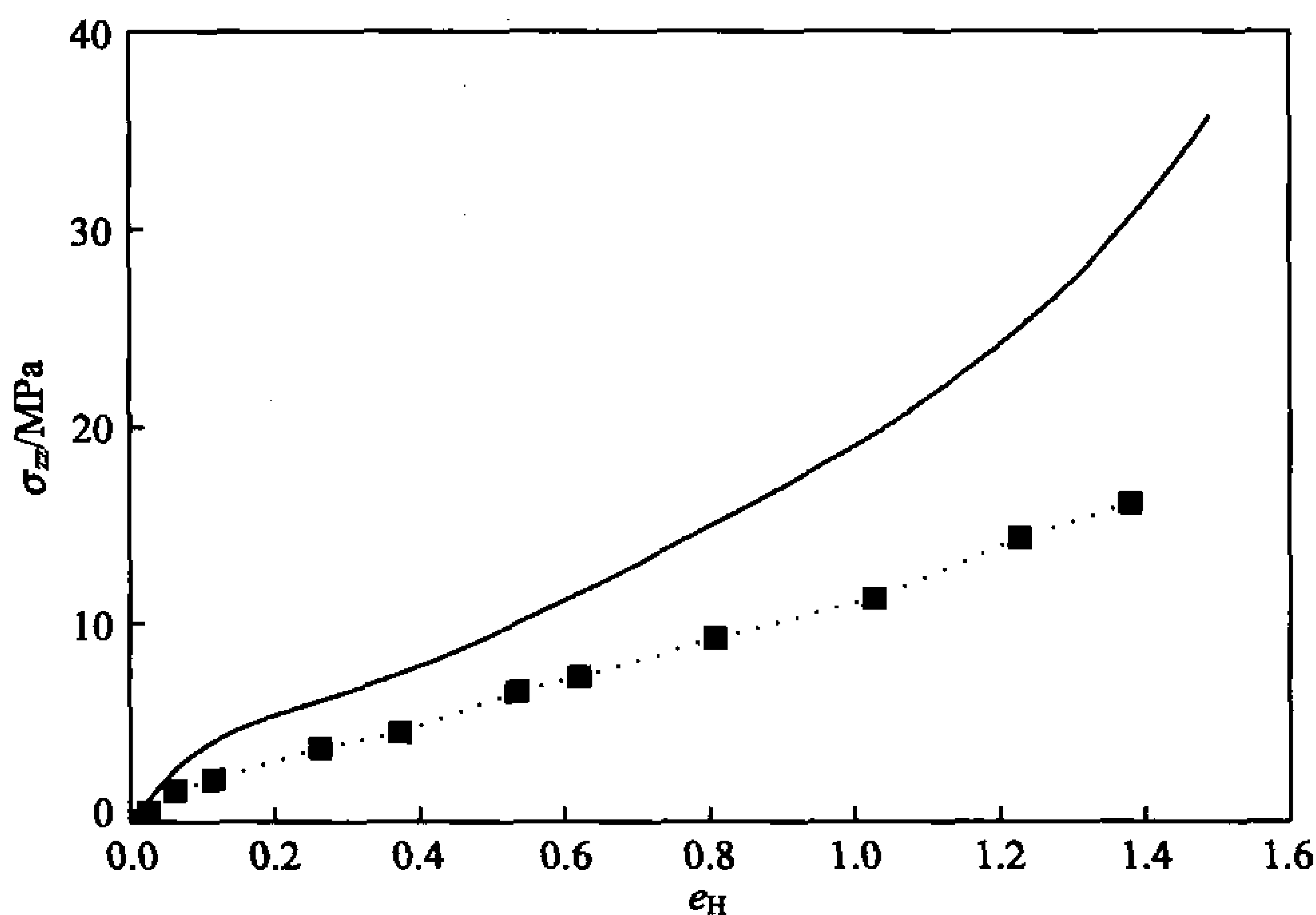


图 10.5　乙烯和醋酸乙烯酯共聚物 PEVA12 在应变速率 $e_H=0.005s^{-1}$下测得的拉伸曲线(连续线)和准静态应力-应变关系(正方形)[124]

真应变总是由可恢复的弹性部分 $e_{H,e}$和不可恢复的塑性部分 $e_{H,p}$组成。即

$$e_H=e_{H,e}+e_{H,p} \tag{10.3}$$

如图 10.6 所介绍的，**阶梯循环试验(step-cycle test)**能将其分解成两部分。在这种试验模式下，拉伸是阶梯式进行的，通过卸载-加载循环在每一步之后就中断。循

环振幅给出弹性部分，而零负荷下仍然存在的应变是塑性部分。图 10.5 中的连续曲线也被包括在该图中，而且它与一系列的阶梯式曲线相重合。各种应变下的分解结果如图 10.7 所示，它们显示出半结晶聚合物中一些值得注意的典型特征：

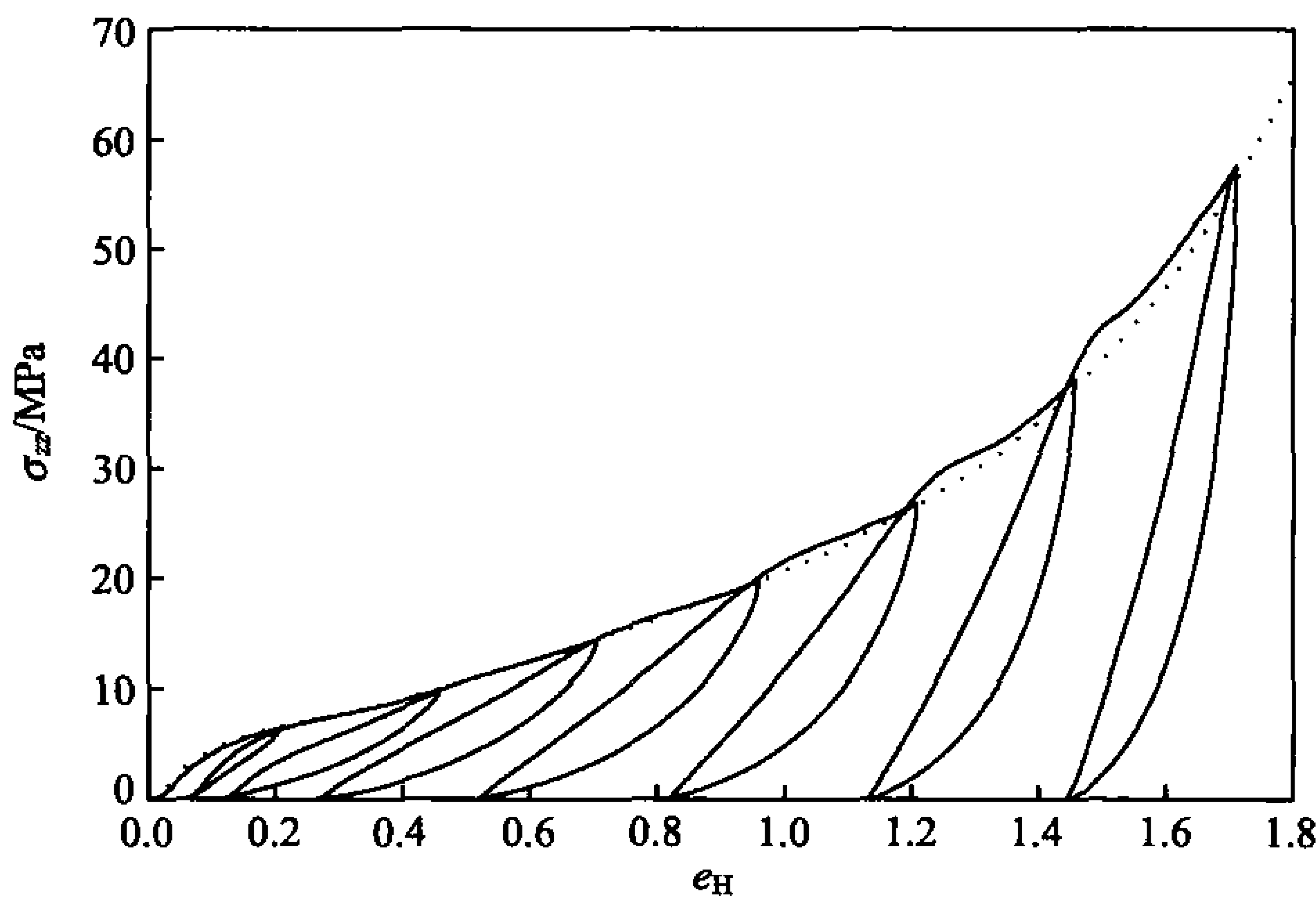


图 10.6　PEVA12 的阶梯循环试验曲线（$\dot{e}_H=0.005s^{-1}$）[124]

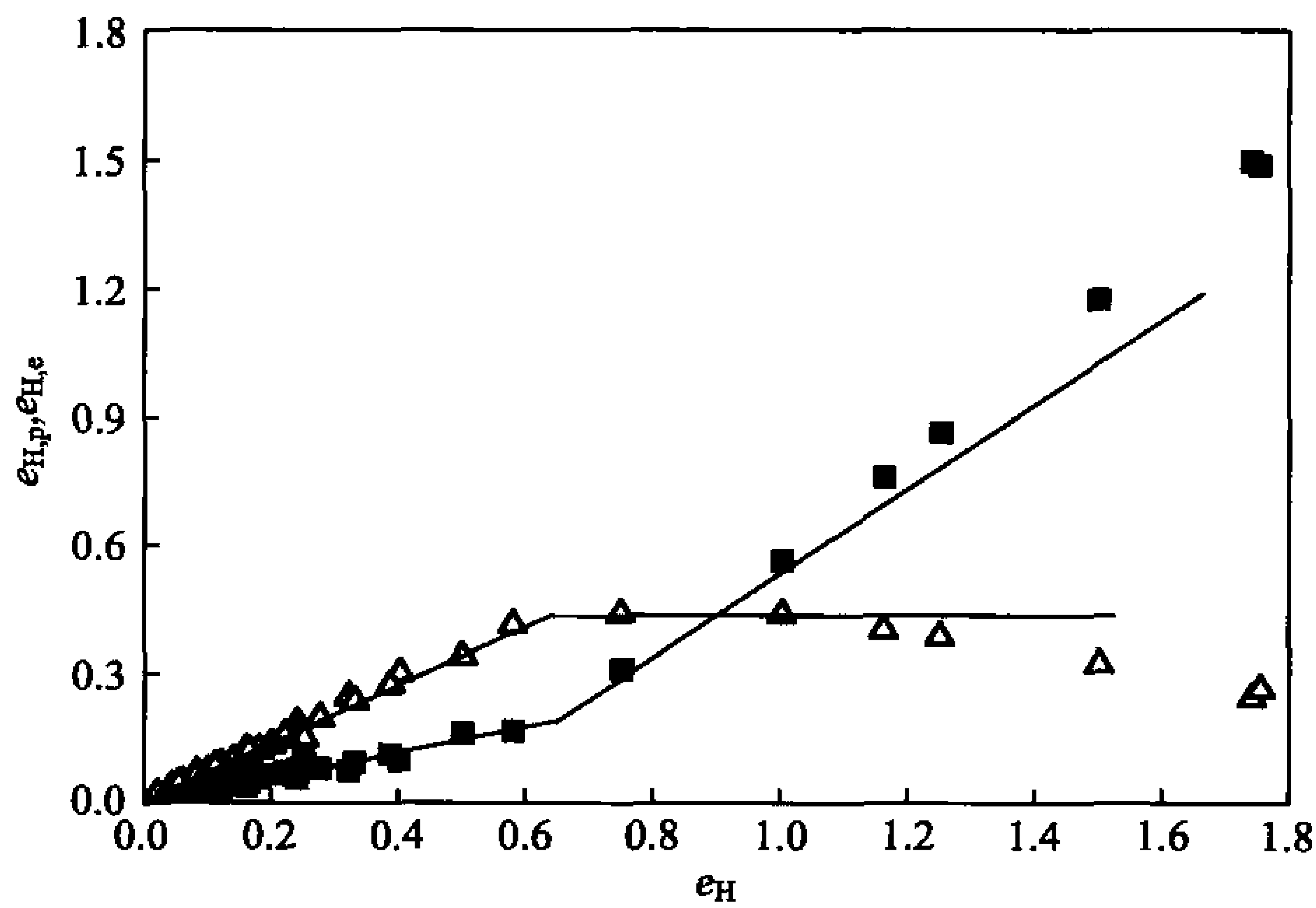


图 10.7　从图 10.6 所示的阶梯循环试验曲线中得到的应变的弹性（三角形）部分和塑性（正方形）部分[124]

（1）弹性应变在一个平台时达到最大值。它出现在应变硬化开始的应变处，在 PEVA12 中 $e_H \approx 0.6$。

（2）塑性应变从形变过程的开始阶段就增大，并不同于金属，仅仅适用于屈服点以后的应变。

(3) 平台存在于一个有限的伸长范围，然后弹性应变再次减小。

如果一种半结晶聚合物被拉伸到某个应变，然后将其固定住，应力将会衰减。图 10.8 给出了 PEVA12 在拉伸至 $e_H=0.8$ 后用 $\Delta\sigma_{zz}$ 对 $\lg t$ 作图而得到的应力衰减的时间依赖性

$$\Delta\sigma_{zz} = \sigma_{zz}(0) - \sigma_{zz}(t) \tag{10.4}$$

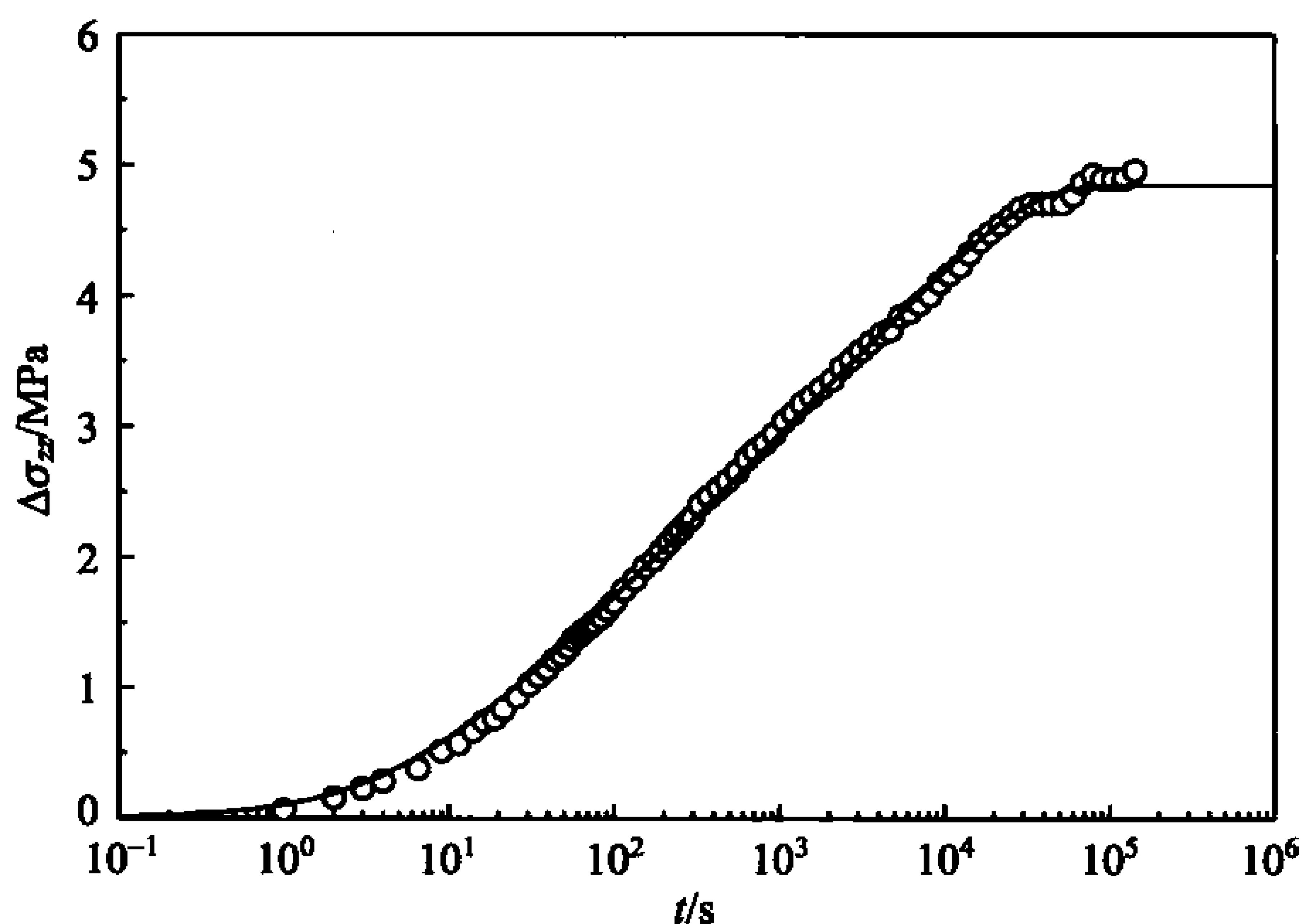


图 10.8　PEVA12：在拉伸至 $e_H=0.8$ 后的应力松弛曲线(空心圆球)，并与理论计算值相比较(连续曲线)[124]

从实验中可以看出更多典型的特征：

(1) 在较长的时间范围内衰减遵循着一个对数规律，即 $\Delta\sigma_{zz}\propto\lg t+\text{const}$。

(2) 这个范围是有限的，最后趋近于一个最终值。

从沿着拉伸曲线测得的各个初始应力中减去应力衰减的总量，$\Delta\sigma_{zz}(t\to\infty)$，就得到关于极限零应变速率也就是在准静态下的应力-真应变关系。以这种方式获得的 PEVA12 的准静态应力-应变关系(quasi-static stress-strain relationship)包括在图 10.5 中。

图 10.9～图 10.11 说明了拉伸曲线和临界应变是怎样随温度而变化例如 PEVA12 的结果，以及随结晶度而变化例如不同结晶度的聚乙烯相互比较的结果。这些曲线进一步地证明半结晶聚合物的普遍性质：当应力系统地改变时，应变软化($e_H\approx0.1$)和应变硬化($e_H\approx0.6$)的**临界应变(critical strains)**不受影响，而且实质上也不会改变应变的弹性和塑性组分。因此，半结晶聚合物的拉伸形变是受**应变控制(strain-controlled)**的，且在两个与温度和结晶度无关的临界应变点处改变机理。

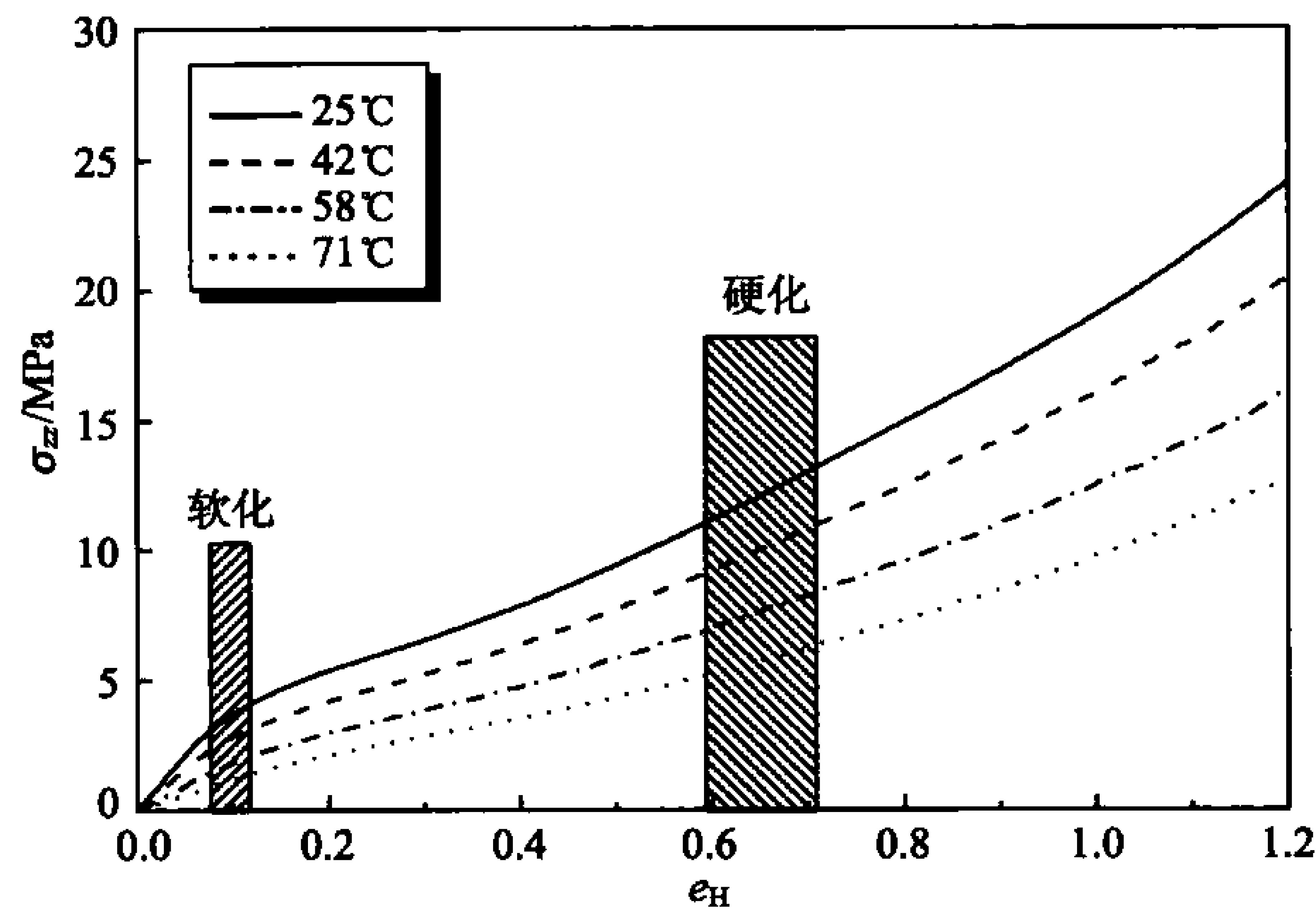


图 10.9　PEVA12：在所示的温度下测得的拉伸曲线($\dot{e}_H=0.005s^{-1}$)[125]

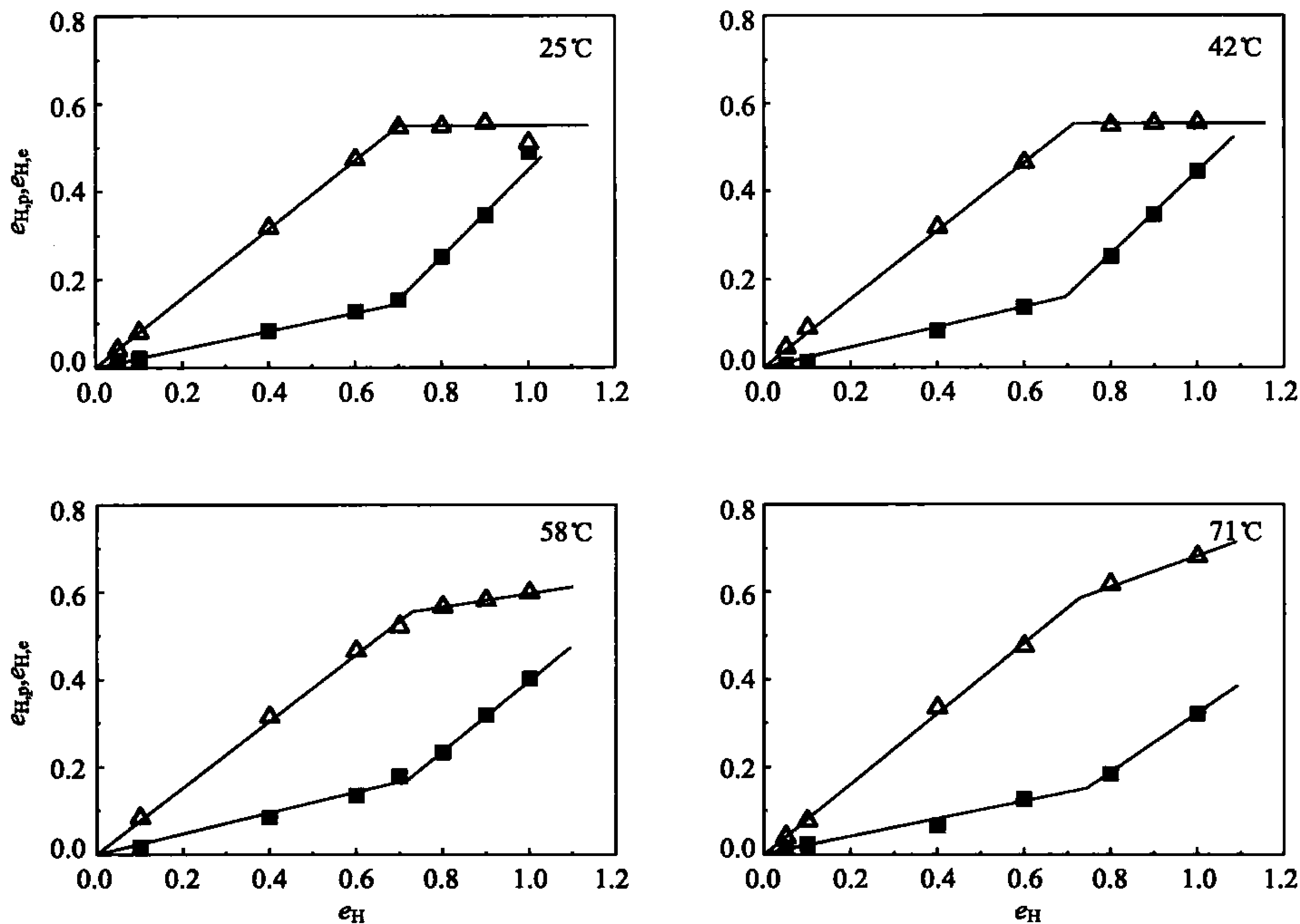


图 10.10　PEVA12：从阶梯循环试验曲线中得到的不同温度下应变的塑性部分(正方形)和弹性部分(三角形)[125]

这些特殊形变性质的背景是什么呢？当我们考虑高结晶度样品 PE27 和类似于橡胶材料的 PEVA27 的曲线形状的相似性时，图 10.11 中的拉伸曲线提供了初

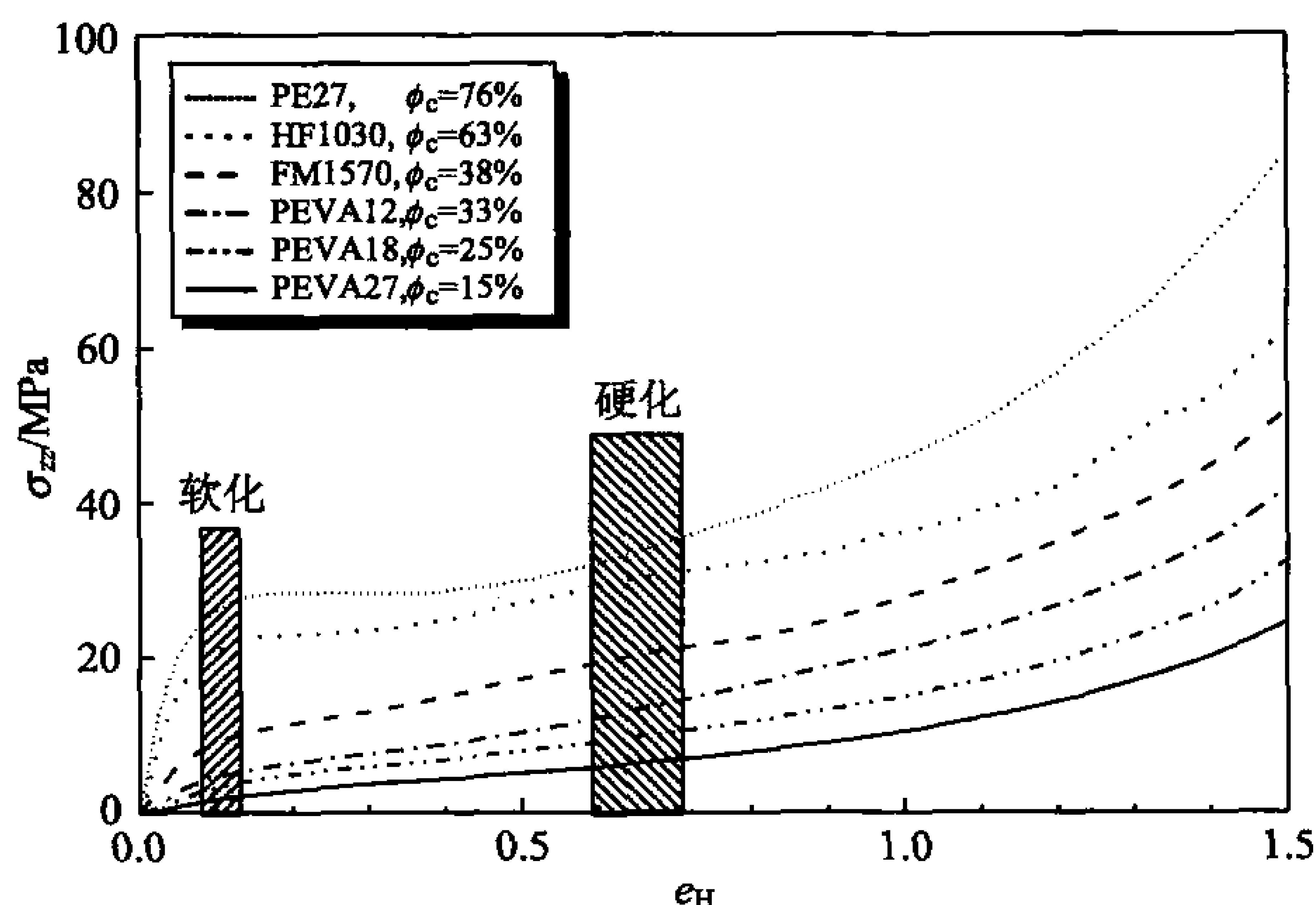


图 10.11　不同结晶度的各种聚乙烯样品在室温下获得的拉伸曲线($\dot{e}_H$=0.005s^{-1})[125]

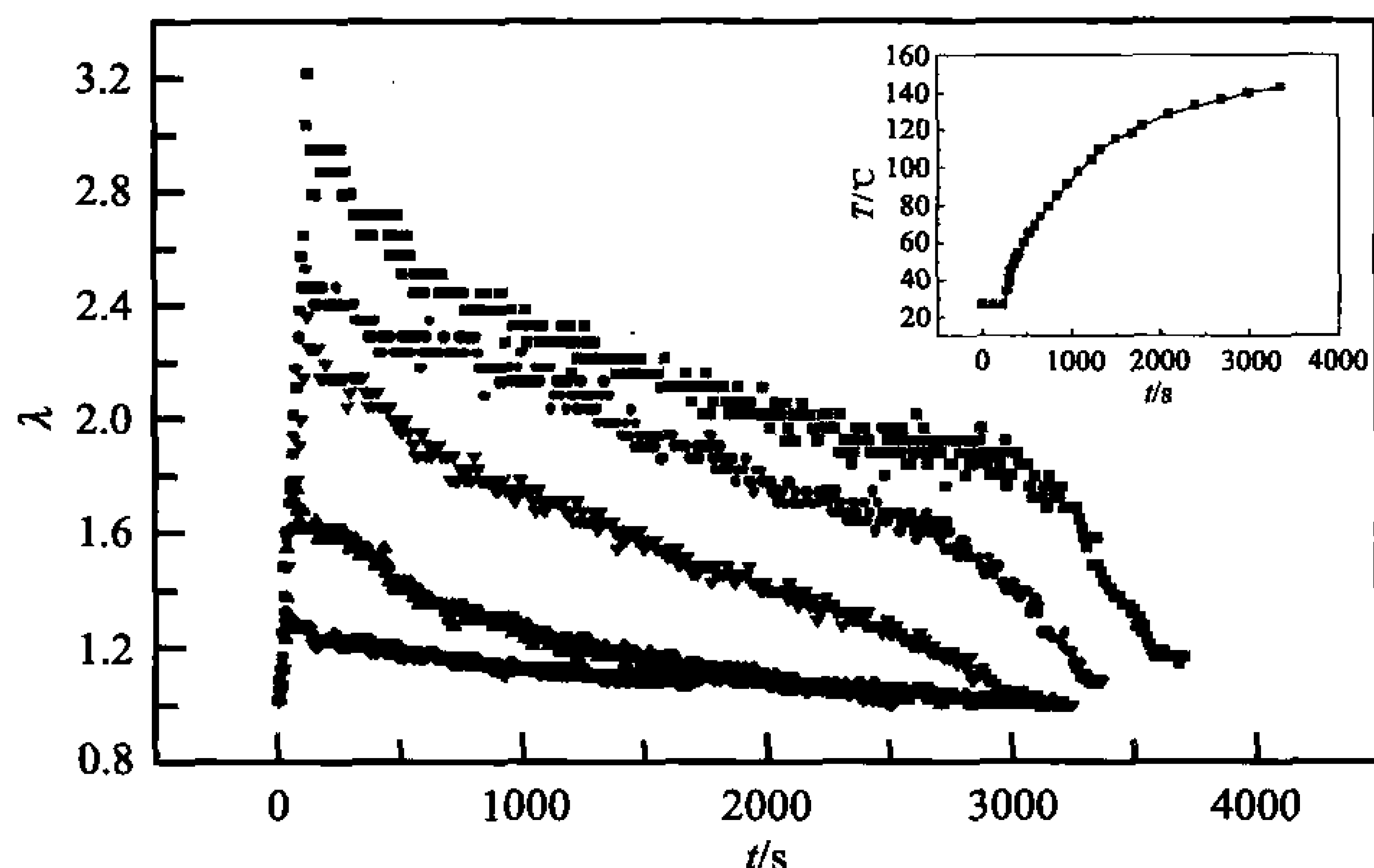


图 10.12　不同初始伸长比的拉伸聚乙烯样品在加热过程中的收缩图，加热程序如插图所示

步的认识。这表明，即使从外观上看 PE27 是固体，而拉伸形变性质还是和橡胶一样。它们仅仅被高效的结构黏度改变。这种类似于橡胶的应力来源于由微晶和固定在其间的缠结所构成的相互交联的无定形区。熔融结晶不能消除无规缠结，而只是将它们转移至剩余的类流体区域。图 10.12 中得到的结果表明：原有的缠结网络被总体保存至相当大的形变。高结晶度聚乙烯被拉伸至不同的伸长比 λ，然后拉伸装置的一个夹具松开，收缩就被观察到了。松开首先导致样品迅速的收缩，它由应变的弹性部分决定。然后当样品被加热时，收缩继续进行。对于 λ<2.5，当达到晶体完全熔化的温度时，样品能收缩至原有的长度。然后，缠结网络恢复至各向同性的起始状态。原有形状的记忆以这种方式被保存。对于 λ>2.5，恢复不

再是完全了。此时拉伸伴随着解缠结过程。图10.7表明弹性平台在某个应变终止。比较结果显示,恰好在这个应变下链开始解缠结。

形变性质的应变控制意味着在半结晶样品中应变是均匀的。片晶具有颗粒状的亚结构;纳米尺寸的**晶块**(**crystal blocks**)是基本的形态基元。晶块之间的相互**滑移运动**(**sliding motions**)提供了足够的自由度以适应任何施加的应变。图10.13是假定情形的示意图,而10.14给出了一张来自拉伸聚1-丁烯样品的电镜照片。除了滑移之外,晶块还能被剪切或经历固-固相转变,从一种稳定的晶型到另外一种在应力场下优先的晶型。晶块滑移作为一个局部过程在拉伸之初就开始了。然后,在屈服点它转变成整体的运动。晶块的移动一部分是可逆的,一部分是不可逆的。

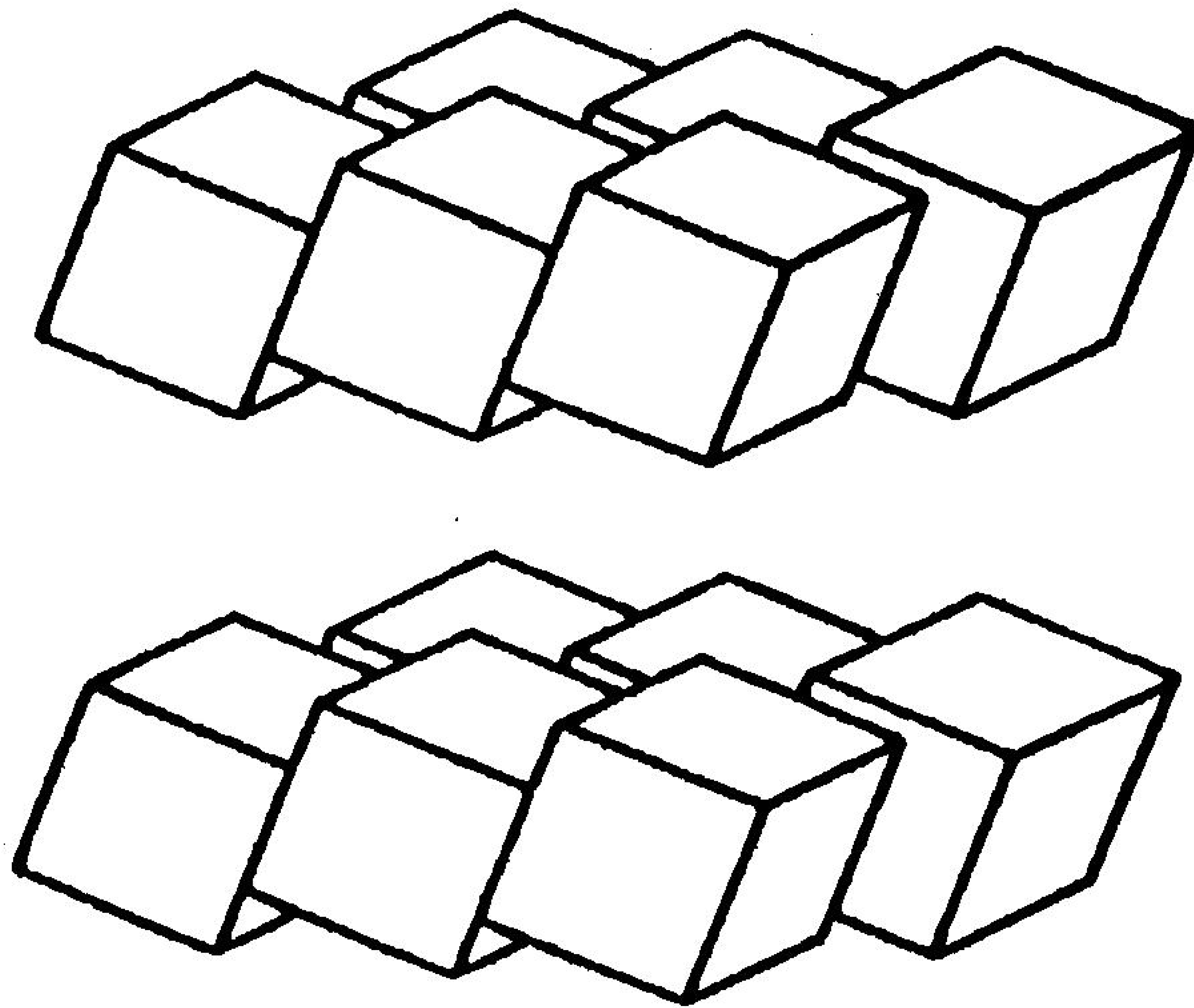


图10.13 晶块在片晶内部的排列。施加一个外界应变导致滑移运动

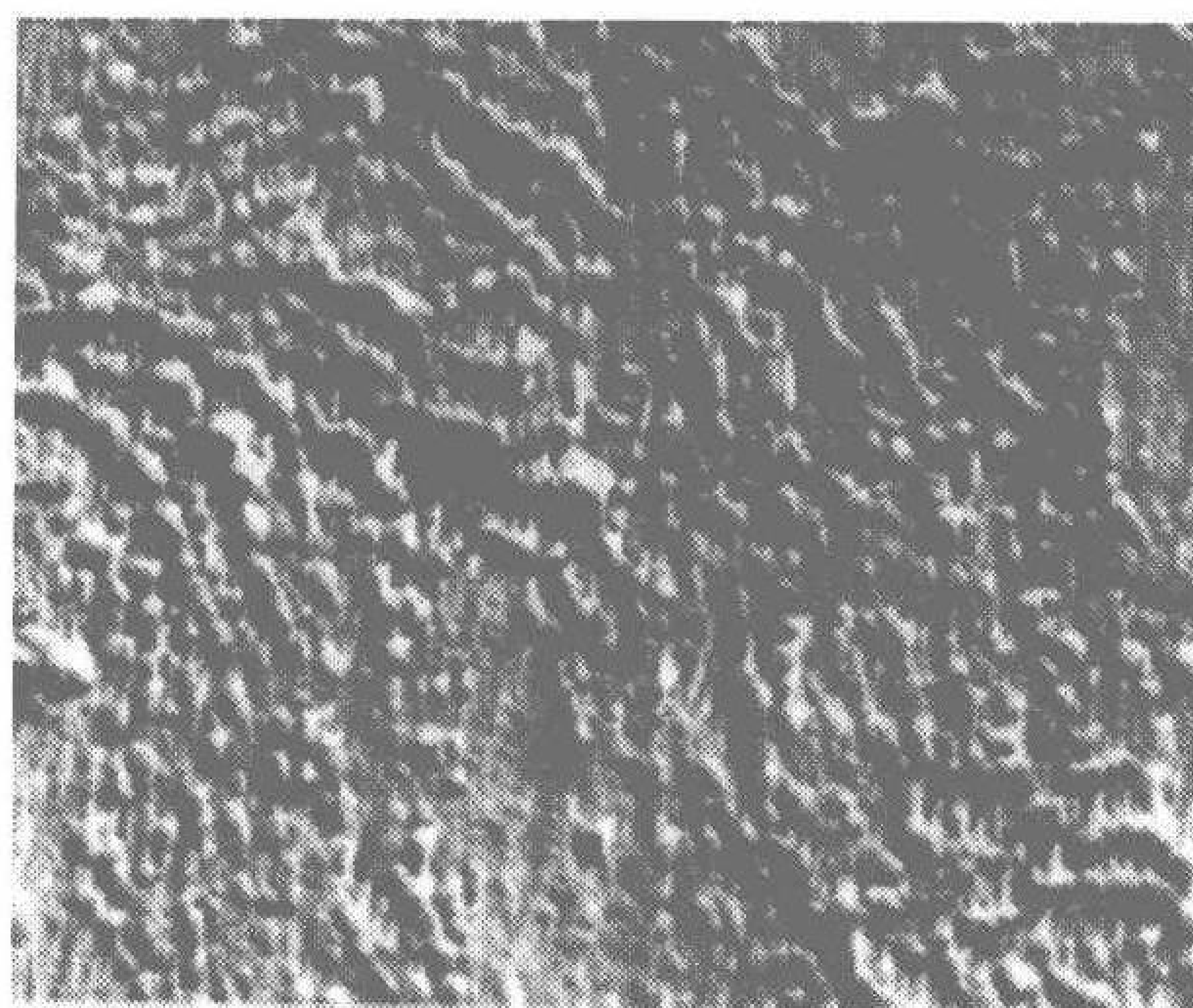


图10.14 拉伸聚1-丁烯样品的电镜照片显示片晶分裂成晶块单元。来自Yang和Geil[127]

接下来的应变硬化涉及另外一种机理,即一种形态转变。拉伸一个最初各向同性的样品首先使球晶变形,然后破坏它们并生成纤维状的结构。图 10.15 给出了一些聚乙烯薄膜拉伸前和拉伸后的偏光显微镜照片。伸直状态的形态由纤维状基元所组成。光学显微镜不能分辨出小纤维。它们能在原子力显微镜上显示出来,例如图 10.16 中的照片。为什么纤维化在某个临界应变下开始?答案是:网络始终将应力施加在晶块上。在某个能被传导而不改变非晶区网络的外在应变下,应力达到一个数值,此时倾斜的取向晶块首先经历最大剪切应力,它们不再稳定,然后解离,最后转变为小纤维。

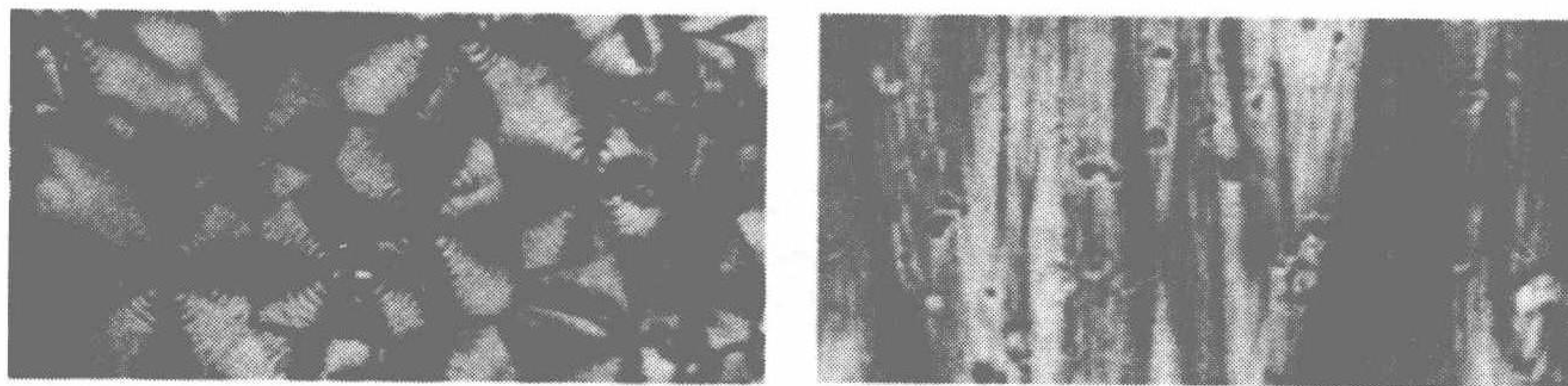


图 10.15　偏光显微镜中观察到的聚乙烯薄膜冷拉后的形态改变。照片来自于 Hay 和 Keller[128]

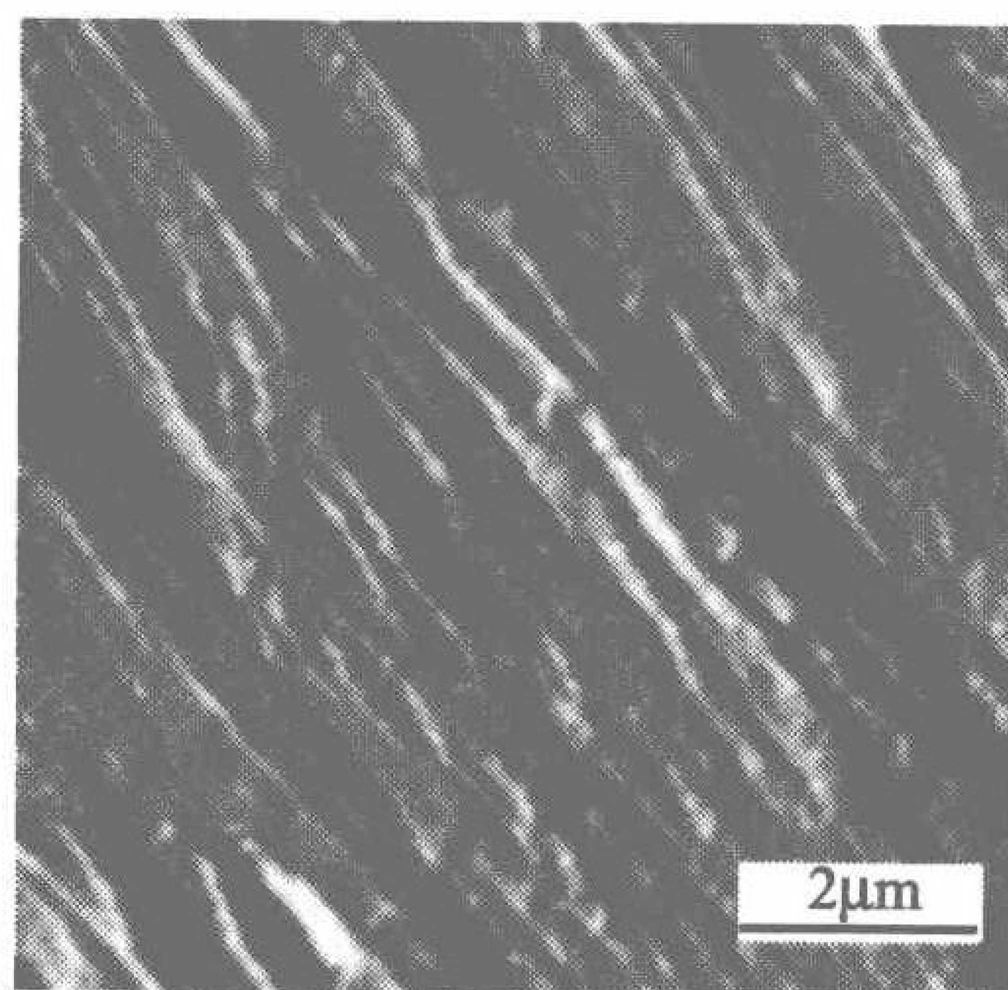


图 10.16　应用偏转模式原子力显微镜记录的冷拉聚乙烯薄膜的表面结构[126]

所有的结构变化也可以用 X 射线散射跟踪,它可以记录样品拉伸过程中,或者成颈样品肩部各个不同位置的散射图样。图 10.17 就是一个例子,除了聚乙烯原有结构的各向同性图样和在细颈中央测得的最终图样之外,它还包括在肩部区域某处获得的一个图样。后两幅图样是典型的纤维图,沿拉伸方向显示圆柱对称性。晶块的滑移和剪切以及某部分转变为三斜晶型产生中间的图样。赤道方向上出现尖锐的 Bragg 衍射峰证明小纤维的形成。当弹性应变达到平台且进入应变硬化的区域,它们第一次出现。

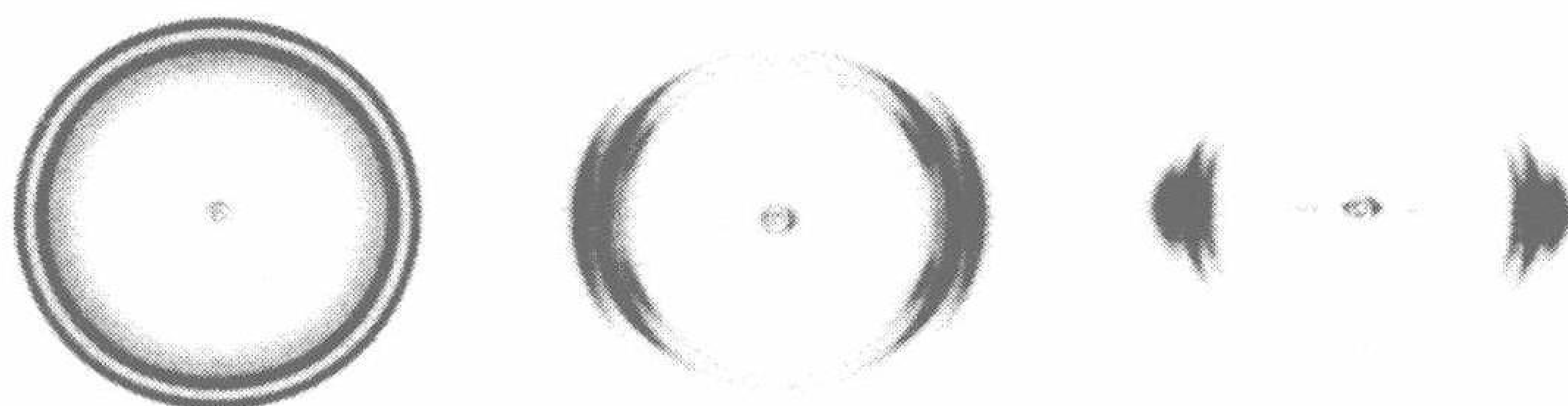


图 10.17　聚乙烯的 X 射线散射图样，分别记录了冷拉样品的各向同性部分（左图），肩部（中间）和细颈（右图）区域的中央。各向同性图样中的两个衍射环对应于正交晶系聚乙烯的 110 和 200 晶面。出现在结构图样中的第三个衍射环，具有较大的晶面间距，是由拉伸过程中生成的三斜晶相产生的[126]

10.1.2　拉伸应力的组成

在拉伸半结晶聚合物过程中产生的应力是由三个方面的贡献所组成：

(1) 类似橡胶性质的力，它来源于拉伸由缠绕的非晶区链条构成的网络；

(2) 微晶骨架传递的力；

(3) 来自于黏性的力。

以图 10.18 描述的流变力学模型为基础分析实验数据可以确定它们的值。在所有的黏力都消失的零应变速率极限下，我们发现网络应力和晶体骨架传导的应力重叠在一起。这个模型通过后面两个应力分支 $(1-\phi_c)\sigma_n$ 和 $\phi_c\sigma_c$ 来描述这种准静态应力。第三个分支表示松弛的黏性力 σ_r。正如这部分后面（图 10.22）所示，根据以下关系

$$\sigma_y = \sigma_0 \ln \dot{e}_H + \text{const} \tag{10.5}$$

拉伸应力随着应变速率而增加。这个公式说明 **Eyring 黏性定律（Eyring law of viscosities）**可以用来描述黏性力 σ_r，即

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_0} = \text{a}\sinh\frac{\dot{e}_H}{\dot{e}_0} \tag{10.6}$$

$$\approx \ln\frac{\dot{e}_H}{\dot{e}_0}\left(\text{for } \frac{\dot{e}_H}{\dot{e}_0} \gg 1\right) \tag{10.7}$$

在极限情况 $\dot{e}_H \to 0$ 下，Eyring 定律变成 Newton 定律，有

$$\sigma_r \approx \frac{\sigma_0}{\dot{e}_0}\dot{e}_H \tag{10.8}$$

Eyring 黏性定律使用了两个参数，即参考应力 σ_0 和参考应变速率 $\dot{e}_0$，而不是仅有一个黏性系数 η_0。依照式(10.8)，通过

$$\frac{\sigma_0}{\dot{e}_0} = \eta_0 \tag{10.9}$$

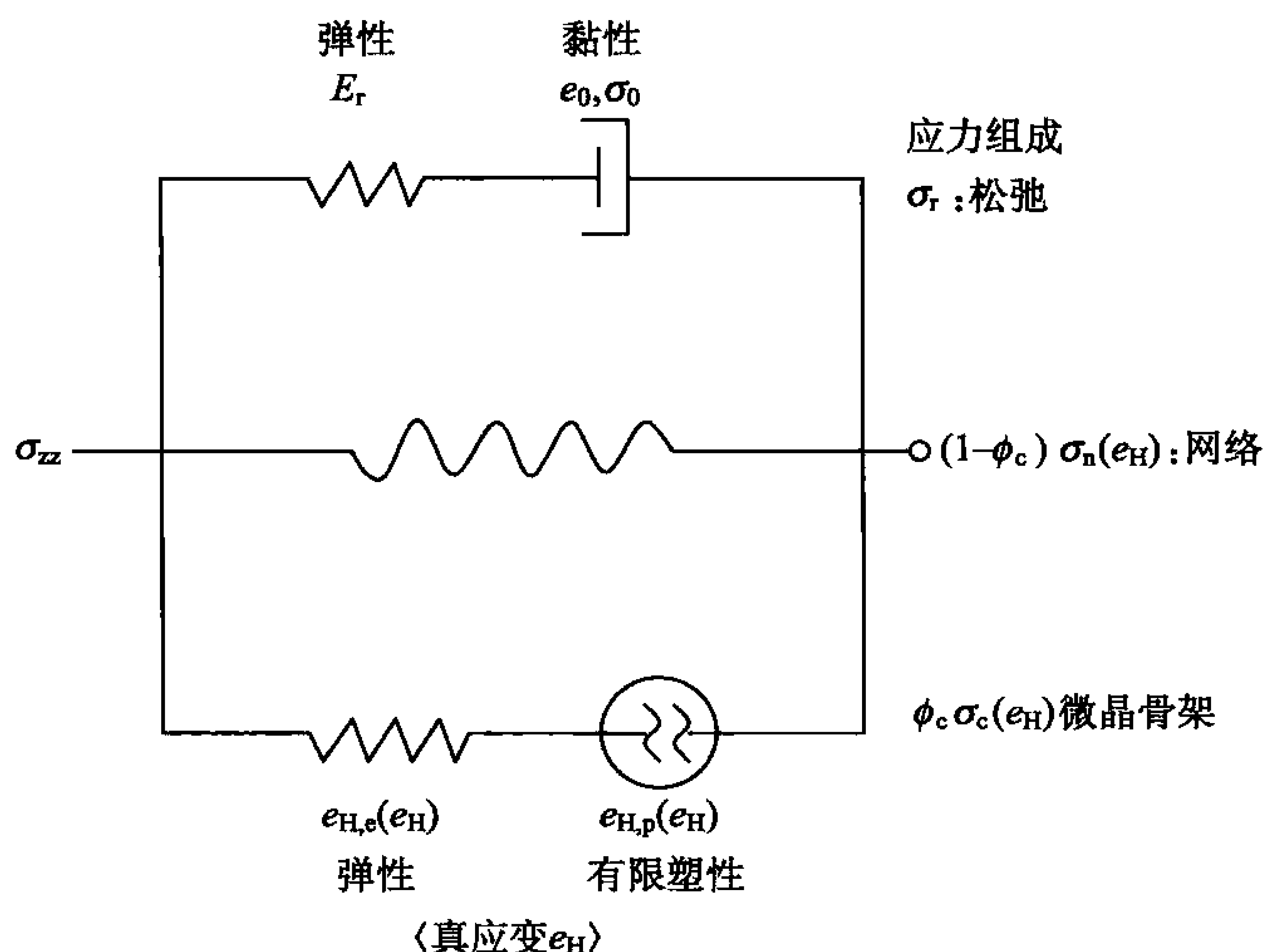


图 10.18　处理半结晶聚合物拉伸形变性质的三组成模型

把 η_0、σ_0 和 $\dot{e}_0$ 相互联系起来。松弛应力分支也包括弹性成分，具有一个杨氏模量 E_r。

晶体骨架传导的应力 $\phi_c\sigma_c$ 具有特殊的性质。首先，晶块滑移能够导致作用在晶体骨架里的力完全衰减，但是这并没有被发现；在足够长的时间后，晶体传导的应力达到平稳值。因此，晶块的骨架并不像一个完全的黏性系统。它也不能被看作是理想的弹塑性体。后者体系能保持弹性直到某个屈服点，在此点应力不变的永久塑性流动开始出现，但是半结晶聚合物表现不同的行为。它从最开始就存在一个塑性流动，下至最小的应变和应力。更重要的是，这种流动是受限制的，在每一个施加应变或外加应力下都是有限的。因此，晶体骨架显示的这种行为被称作**有限塑性(finite plasticity)**。这种塑性和弹性同时出现，而由弹性应变 $e_{H,e}$表示的弹性可以是很高的。这种行为的背景是什么呢？答案是因为在塑性流动期间样品最终以结束所有流动过程的方式硬化，所以塑性形变是有限的。

流变力学模型中的所有参数都能从许多的实验中推导出来，比如这里介绍的PEVA12。松弛应力分支的性质是从应力松弛实验得出的，σ_r 服从微分方程

$$\dot{e}_H = \frac{\dot{\sigma}_r}{E_r} + \dot{e}_0 \sinh\frac{\sigma_r}{\sigma_0} = 0 \tag{10.10}$$

或者

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\sigma_r}{\sigma_0} = -\frac{1}{\tau_r}\sinh\frac{\sigma_r}{\sigma_0} \tag{10.11}$$

其中

$$\tau_r^{-1} = \frac{\dot{e}_0 E_r}{\sigma_0} = \frac{E_r}{\eta_0} \tag{10.12}$$

在低应力的 Newtonian 范围内，τ_r 表示松弛时间。微分方程通过分离变量 σ_r/σ_0 和 t/τ_r 而得到求解。结果是

$$\frac{\sigma_r(t)}{\sigma_0} = 2\mathrm{a}\tanh\left[\tanh\frac{\sigma_r(0)}{2\sigma_0}\exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right)\right] \tag{10.13}$$

利用

$$\mathrm{a}\tanh x = \frac{1}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} \qquad (\text{有效范围} \mid x \mid < 1) \tag{10.14}$$

对于时间范围在

$$\frac{t}{\tau_r} \ll 1 \tag{10.15}$$

导致观察到对数的时间依赖性

$$\frac{\sigma_r(t)}{\sigma_0} \approx \ln\frac{t}{\tau_r} + \text{const} \tag{10.16}$$

我们可以看到，曲线的斜率给出参考应力 σ_0。通过方程式(10.13)拟合应力松弛数据，例如图 10.8，得到应力松弛的总量 $\Delta\sigma_{zz}(t\rightarrow\infty)=\sigma_r$。

为了把从实测应力 σ 减去 σ_r 中获得的准静态应力拆分成两部分，我们可以利用大应变下的渐近行为。它受网络应力控制，因而由相关的网络剪切模量确定。微晶分支的性质，也就是相关的弹性和有限塑性，是从阶梯循环试验中得出的。

图 10.19 表示图 10.5 中拉伸曲线的应力分解为三个部分。对于低结晶度聚乙烯，晶体骨架的应力和黏性力大小相似。网络应力最初可以忽略，但是最后占支

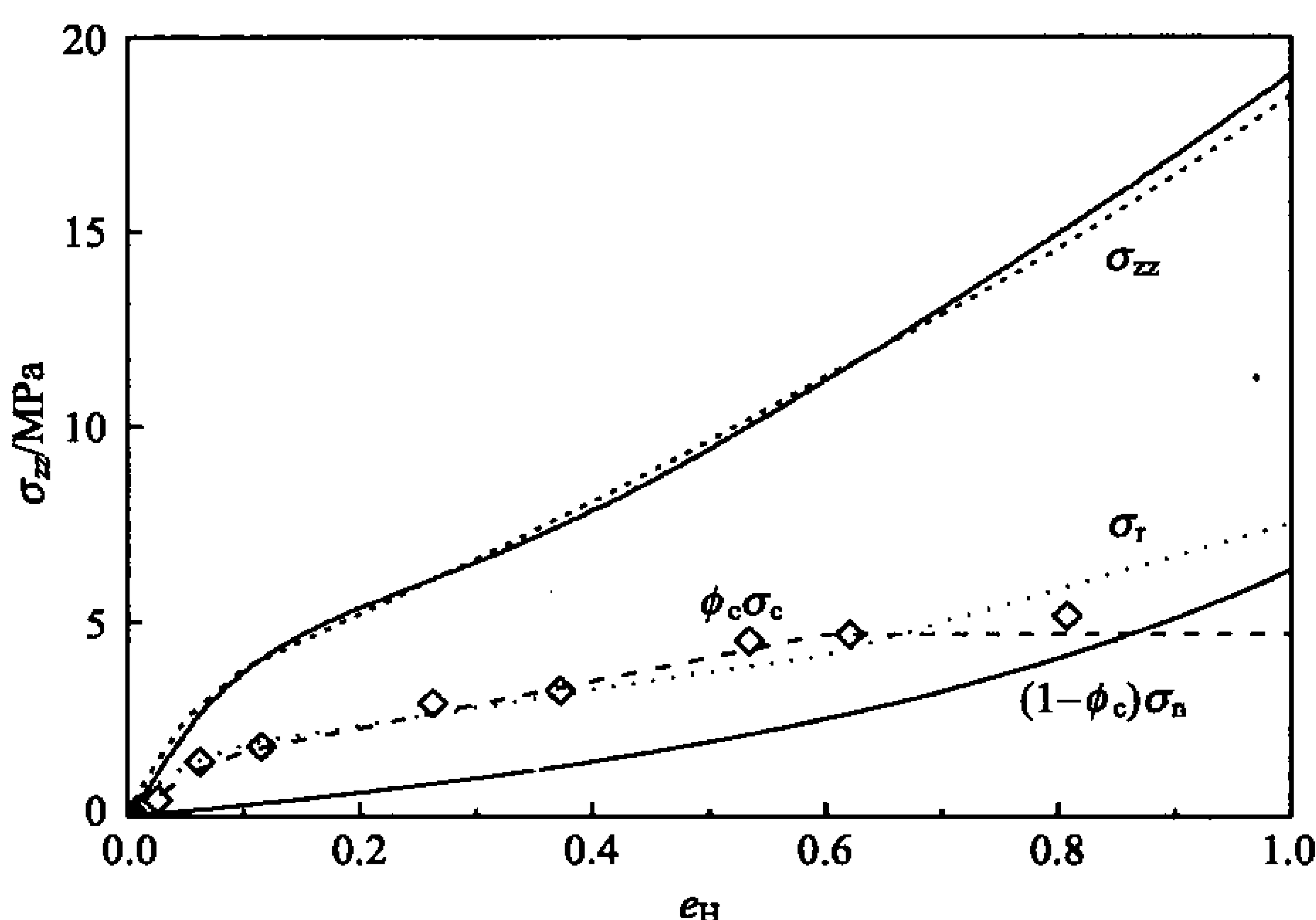


图 10.19　图 10.5 所示的拉伸曲线分解成图 10.18 模型中的三部分：晶体骨架的准静态弹性塑性贡献 $\phi_c\sigma_c$，缠绕网络的弹性应力 $(1-\phi_c)\sigma_n$ 和松弛的黏性应力 σ_r[124]

配地位。σ_c 平台的出现是可以想象到的。从小纤维生成开始，进一步拉伸晶体骨架可以通过形态转变来实现，也就是晶块转化为小纤维。这种转变发生在应力恒定或仅仅缓慢增加的情况下。

10.1.3 成颈力学

图 10.1 表示室温下高结晶度聚乙烯的拉伸性质。到达屈服点以后，明显的塑性流动在样品的某点开始出现，并且伴随着负荷的下降。侧向尺寸变窄，最后生成一条细颈。它具有更小但是稳定的横截面积。在原有部分和细颈之间，出现了一条具有连续变化外形的肩部。进一步伸长样品可以通过增加细颈的长度来实现，也就是样品上两个肩部之间的移动。只要细颈长度在增加，应用到冷拉上的外力就保持不变。

详细地分析起源于肩部并经过样品上的某点形变过程具有指导意义。我们选择一个圆柱形状的样品，考虑中心线上的体积元，然后跟踪从原有状态到最终伸直状态的形状变化过程。如果肩部从它的位置移动，施加在体积元上的形变状态就是明确定义的。因为剪切流动发生时没有体积的变化，形变状态出现的顺序能够直接从肩部的外形得到。我们选择一个固定在肩部中心的移动坐标体系，并用函数 $b(z)$ 来描述肩部的外形。该函数表示样品半径 b 是坐标 z 的函数，如图 10.20 所示。对于中心线上的体积元，其半径是 l_ρ 和长度是 l_z，由于不可压缩性，我们可以得到

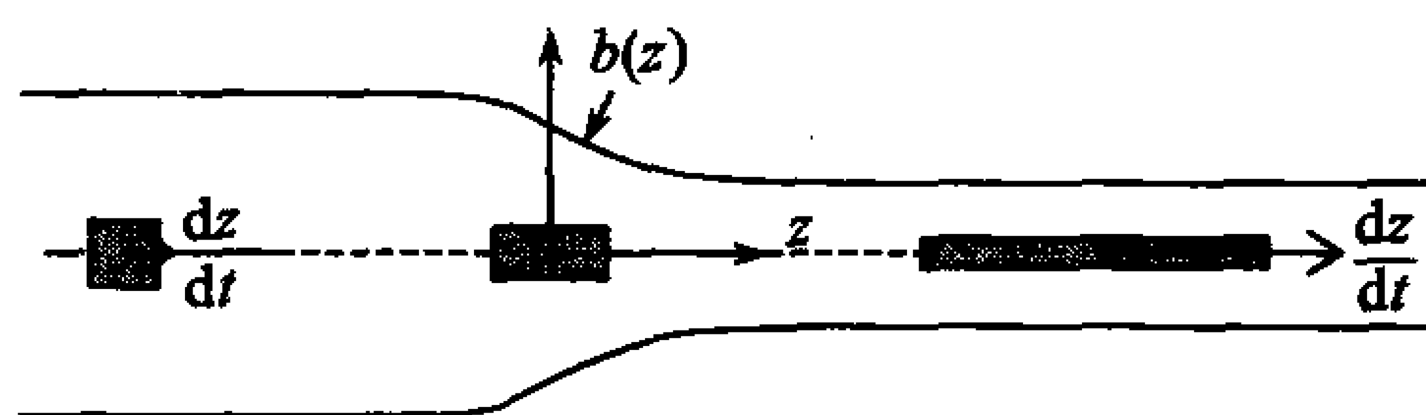


图 10.20 通过外形为 $b(z)$ 的肩部传递的体积元的形变情形，且相对于肩部的速度是 dz/dt

$$l_z(z)\pi l_\rho^2(z) = \text{const} \tag{10.17}$$

它的伸长比 λ 仅仅依赖于 z，通过式(10.18)给出

$$\lambda(z) = \frac{l_z(z)}{l_z(-\infty)} = \frac{l_\rho^2(-\infty)}{l_\rho^2(z)} = \frac{b^2(-\infty)}{b^2(z)} \tag{10.18}$$

外形也可以确定应变速率，由式(10.19)给出

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{d\lambda}{dz}\frac{dz}{dt} = -\frac{2b^2(-\infty)}{b^3(z)}\frac{db}{dz}\frac{dz}{dt} \tag{10.19}$$

这里，dz/dt 表示在移动的坐标系中测得的相对于肩部的体积元的速度。因为通过肩部的材料流动是不变的，我们写为

$$\pi b^2(z)\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}=\mathrm{const}$$

因此得到

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\propto-\frac{1}{b^5(z)}\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}z} \tag{10.20}$$

或者，根据 Hencky 应变速率，

$$\dot{e}_{\mathrm{H}}=\frac{1}{\lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\propto-\frac{1}{b^3}\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}z} \tag{10.21}$$

式(10.21)说明体积元的伸长速率不是一个常数，而是有强烈的时间依赖性。它从零开始，然后增大，在靠近图中最大斜率位置处经历一个最大值，最后回到零。

形变速率的这种特殊时间依赖性与一个简单的应力发展规律有关。因为外力在冷拉过程中是不变的，作用在体积元上的拉伸应力遵循

$$\sigma_{zz}(z)\pi b^2(z)=\mathrm{const} \tag{10.22}$$

如果我们假定应力均衡分布在横截面上，因而应力和伸长比成为线性关系，

$$\sigma_{zz}(z)\propto\lambda(z) \tag{10.23}$$

式(10.23)包含了拉伸实验的条件。事实上正是由于这一必要条件，我们才选择具有时间依赖性的形变行为 $\lambda(t)$，从而确定样品外形。

为了理解这种选择机制是怎样起作用的，我们需要知道拉伸曲线是怎样随施加的 Hencky 应变速率的变化而变化的。图 10.21 给出了一系列来自高结晶度聚乙烯，Hencky 应变速率范围在 $\dot{e}_{\mathrm{H}}=(0.35-10)\times10^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ 之间的 $\sigma_{zz}(\lambda)$ 曲线。随着应变速率增大，应力在整个范围内都增加。图 10.22 表示屈服点的应力 σ_y 和应变速率之间的关系。这种关系由下述表达式描述

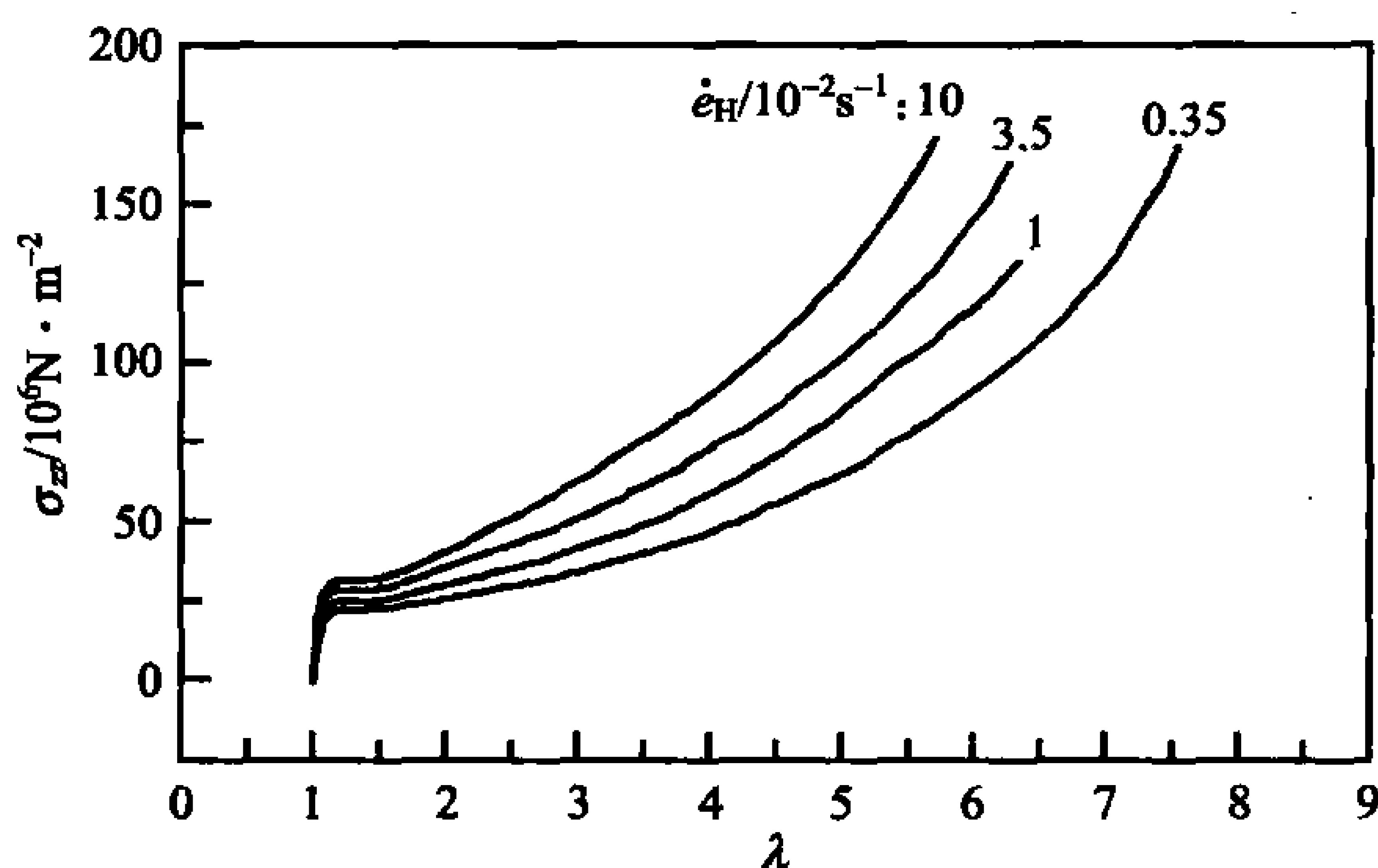


图 10.21　聚乙烯样品($M=3.6\times10^5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，$\phi_c=0.8$)在指定的 Hencky 应变速率下通过录像控制测得的应力-伸长比曲线。恒定的应变速率是通过记录扩展的颈部中央的应变和连续再调整施加的拉伸力而实现的[126]

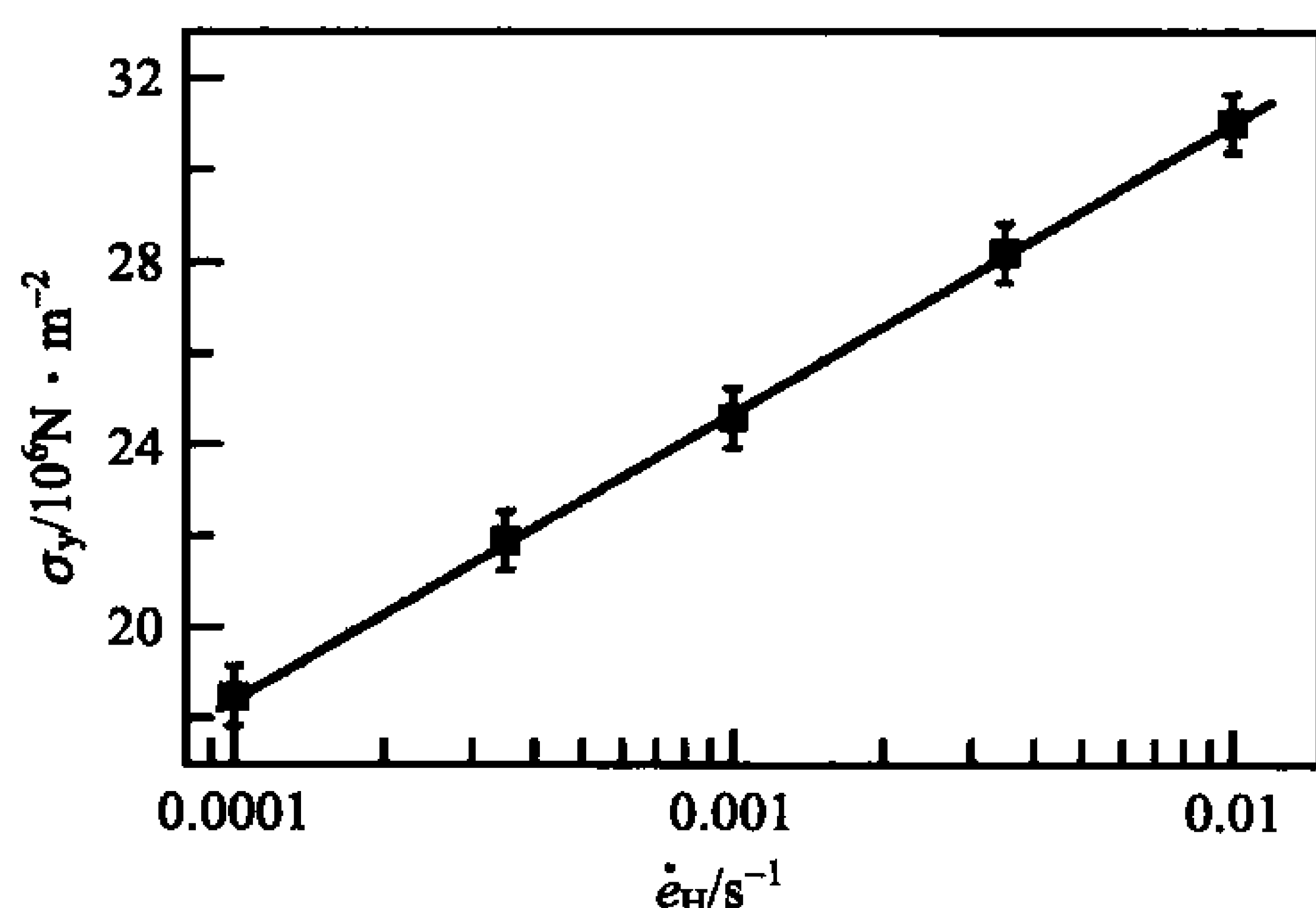


图 10.22　从图 10.21 中数据得到的应力稳定值 σ_y 对 Hencky 应变速率的依赖性[126]

$$\sigma_y = \sigma_0 \ln \dot{e}_H + \text{const} \qquad (10.24)$$

此式证明式(10.7)Eyring 黏性定律的正确性。

让我们暂时不考虑应变速率效应，并假定独立于应变速率的应力-应变曲线在类型上与实验曲线相同。我们可能会询问预期的实验结果，即外加拉伸应力随拉伸线性的增加，$\sigma_{zz}\propto\lambda$，而这是冷拉过程中每个体积元都经历的情形。图 10.23 描绘了这种情形。如果荷载到达屈服点，这里指 $\lambda_A\approx1.1$，应力从此就沿着包括在图中的一条直线发展。显然，平衡在很大的形变范围内不能建立起来，直到这条直线和应力-伸长曲线再次相交的那点。在这点 λ_B，一种新平衡再次建立。在 λ_A 和 λ_B 之间，在可达到的两个相邻形变状态之间存在一个沟，这是应力-伸长曲线的非线性造成的结果。

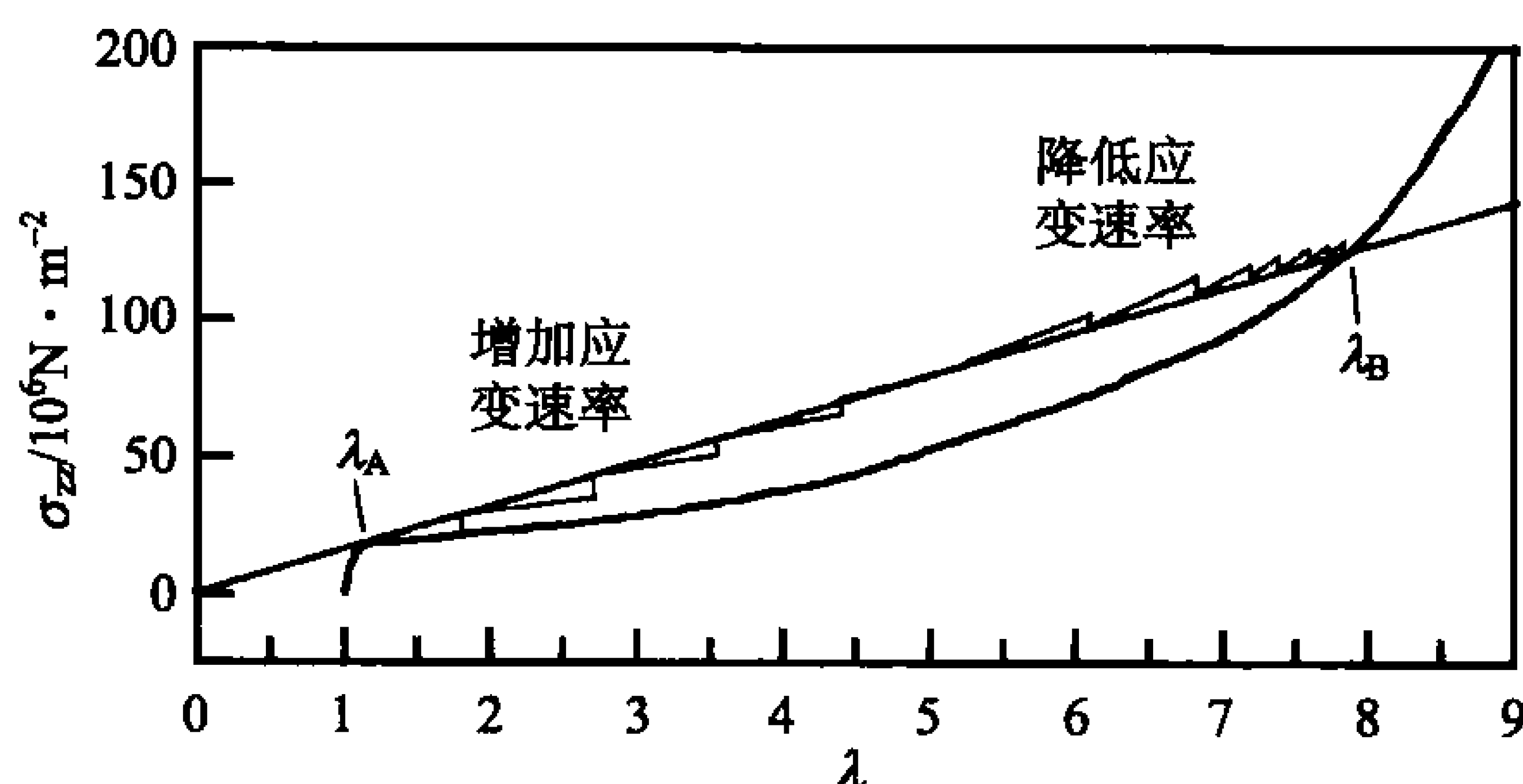


图 10.23　如果施加一个直线所表示的线性增加的应力，纤维中一个体积元的力学反应如所示 $\sigma_{zz}(\lambda)$ 的依赖性。对于一个假设的没有摩擦力的样品，在 λ_A 和 λ_B 之间没有平衡态。而实际的样品，平衡能通过黏力的应变速率依赖性来实现(阶梯状的细线)

在 λ_A 和 λ_B 之间缺少形变状态是一种理想的情况。冷拉聚合物样品时，有限的伸长就能观察到肩部，但实际情况是不同的，这意味着从 λ_A 到 λ_B 是一个连续的转变。过渡区应力平衡状态的建立也伴随着应变速率效应。一般地，应力随着应变速率的增大和减小而相应的增长和衰减，因而允许内应力连续地再调整以满足拉伸实验确立的线性关系 $\sigma_{zz}\propto\lambda$。依照式(10.21)，肩部外形决定了各点的应变速率，而且它恰好具有平衡所必需的形状。

是不是存在一个判据，它能用来预测成颈是否会发生在一个恒速拉伸的样品上？从我们对决定肩部外形因素的讨论中可以得到回答此问题的要点：成颈是相

邻的可达到状态出现沟的直接结果。图 10.24 可能有助于进一步解释这种情形。由于我们关心的是不可压缩纤维的平衡性质，它具有 S 形 $\sigma_{zz}(\lambda)$ 依赖性，我们应该考虑由 $f(\lambda) \propto \sigma_{zz}/\lambda$ 给出的相关外力-伸长曲线的形状。我们发现，与具有一个平台的 $\sigma_{zz}(\lambda)$ 相反，$f(\lambda)$ 出现一个最大值和一个最小值。这两个极值的位置是在

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\frac{\sigma_{zz}}{\lambda} = 0 \tag{10.25}$$

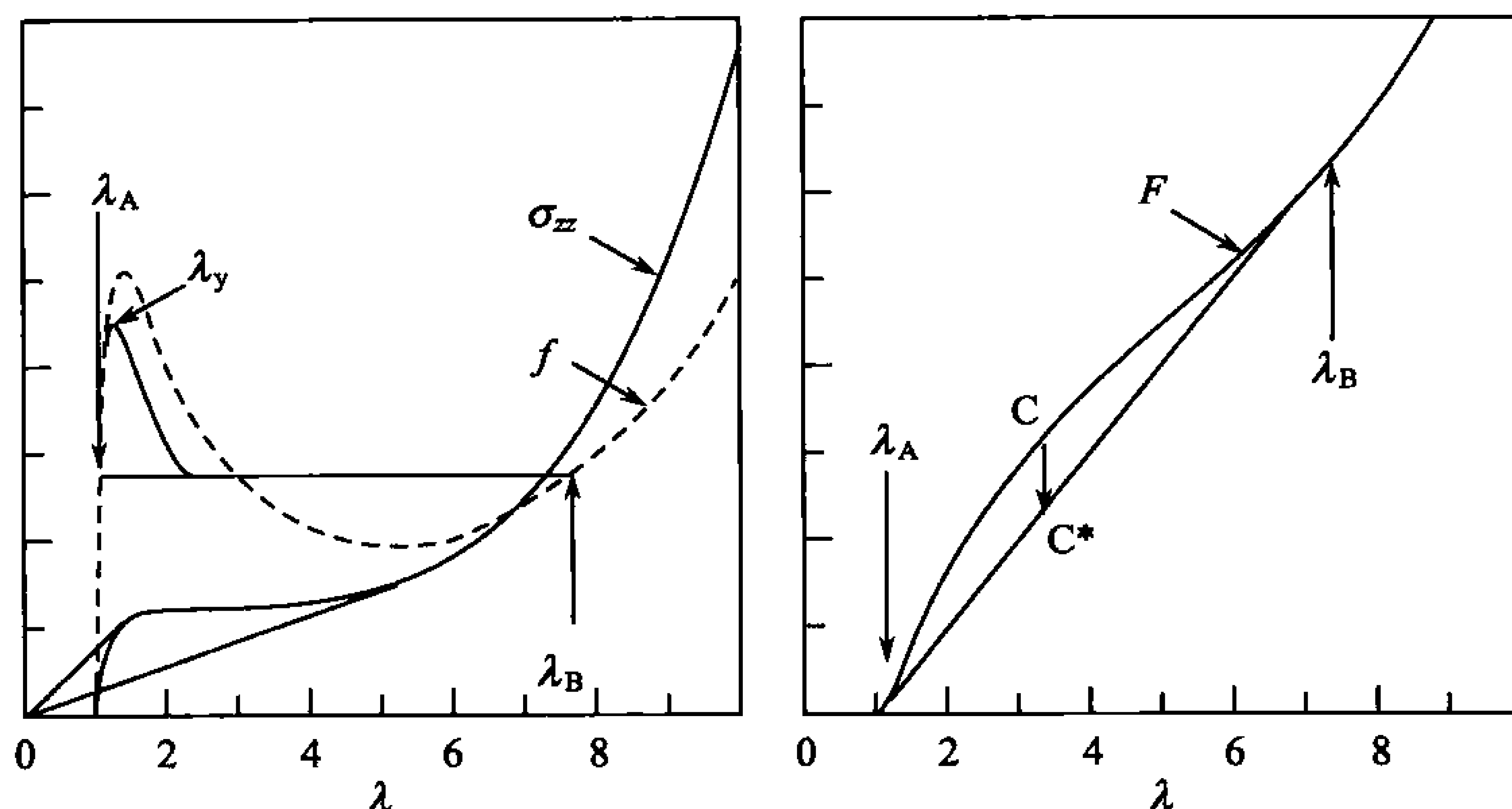


图 10.24 弹性纤维的回缩力 f(左图，虚线)和自由能 F(右图)对 λ 的依赖性以及 S 形的应力-伸长关系 $\sigma_{zz}(\lambda)$(左图，连续线)。$f(\lambda)$ 中极值的位置遵循 Considère 切线作图法，如左图所示

或者

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{zz}}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{\sigma_{zz}}{\lambda} \tag{10.26}$$

它们能够通过图中所示的切线作图法确定。这种方法被称为 Considère **作图法(Considère construction)**。我们可以计算依赖 λ 的纤维自由能。它等于

$$F(\lambda) = \int_1^{\lambda} f \mathrm{d}\lambda' \tag{10.27}$$

结果也包括在图中。重要的是，$F(\lambda)$ 的形状表示我们有三个力学稳定性不同的区域，即

$\lambda < \lambda_A$：一个(小的) 稳定范围

$\lambda_A < \lambda < \lambda_B$：一个不稳定的中间区域

$\lambda > \lambda_B$：一个最终稳定范围

如图所示，λ_A 和 λ_B 由公切线在 $F(\lambda)$ 的两个切点决定。引起不稳定的原因和导致的结果是明显的：如连接线上的 C* 点所表示的，从均态 C 过渡到 A 和 B 的混

合态，会导致 F 的降低，因而将自发地进行。这种情形非常类似于以前讨论过的在相容沟内二元混合物中发现的向两相状态的转变（比较图 4.5 和相关的解释）。现在我们在相邻的可达到形变状态之间有一个沟。因此，具有 S 形 $\sigma_{zz}(\lambda)$ 曲线的超弹性纤维，它在荷载-伸长曲线上出现一个最大值和最小值，在某个 λ 范围内一定分解为两相结构，其中一部分延伸至 λ_A 而另一部分延伸至 λ_B。平衡相或者是从应用在 $F(\lambda)$ 的公切线作图法中得到，或者等价于通过寻找**麦克斯韦线（Maxwell line）**求解 $f(\lambda)$（在 λ_A 和 λ_B 范围内积分得到相同的值，不依赖于它是否是对水平的麦克斯韦线或是沿曲线 $f(\lambda)$ 进行计算）。如果这些条件被满足，实验中得到的荷载-伸长曲线可能像图中所表示的曲线：在首先的增大之后，荷载在某点 $\lambda_y > \lambda_A$ 下降，并且衰减至水平线。λ_y 被认为是技术上的屈服点。荷载的下降伴随着开始形成第二相，伸长比为 λ_B，也就是出现细颈。沿着水平线移动，即在恒定的荷载下拉伸，是通过细颈的伸长来实现的。在到达 $\lambda = \lambda_B$ 以后，第二相进一步扩展。

当然，因为有内应力产生的摩擦力和不可逆结构变化的巨大贡献，冷拉一个无定形态或者半结晶结构的聚合物固体不会完全地等同于拉伸这种假设的超弹性纤维。正如以前在讨论肩部外形时所提到的，冷拉产生应变速率效应，导致拉伸过程中出现形变在两共存状态之间的过渡态。然而，定性的改变稳定性判据是不切实际的，因此我们可以使用这条判据：如果将 Considère 作图法应用于真应力-伸长曲线 $\sigma_{zz}(\lambda)$ 能找到 $d\sigma_{zz}/d\lambda = \sigma_{zz}/\lambda$ 的两点，成颈是可以预见到的。

10.1.4 纤维状的有序态

冷拉将最初各向同性的半结晶样品转变为取向的纤维态。室温下，这是一种稳定的结构；在拉伸过程中形成的纤维状微晶骨架能防止取向的无定形网络再次回缩。怎样用实验来表征这种准稳定结构呢？为了全面的描述，现在又需要增加的一个参数是取向度。它可以通过光学、光谱学或散射方法来测量。我们在这里简略的讨论：

（1）光学双折射测量法；

（2）取向依赖性的氘核核磁共振光谱分析法；

（3）X 射线纤维图案分析法。

小角 X 射线散射实验提供了小纤维内部晶区和无定形区结构以及退火过程中变化的重要信息。半结晶聚合物的可拉伸性问题是非常重要的。它是由起始状态的缠结网络性质控制的。当通过特殊的制备技术降低缠结密度时，可拉伸性得到极大的提高。

双折射和取向有序之间的关系

一种测量单轴拉伸样品取向度的有效方法是单体单元的取向有序参数，S_{or}^{m}，定义为平均值

$$S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} = \langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \rangle \tag{10.28}$$

这里，θ 表示单体的长轴和特殊轴，也就是拉伸方向之间的夹角。对于各向同性的样品我们有

$$S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} = 0 \tag{10.29}$$

对于一个完美取向的样品，它的所有单体包含在微晶中，或者部分链序列在非晶区其长轴都沿着拉伸方向排列，它可达到的最大值是

$$S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} = 1 \tag{10.30}$$

当冷拉的纤维或薄膜的双折射 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 能够确定（$n_{\parallel}$ 和 $n_{\perp}$ 分别表示平行于和垂直于拉伸方向的折射指数），这就满足了所需的条件。此时，$S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}}$ 能够直接地从 Δn 中推导出来，应用关系式

$$S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} \tag{10.31}$$

$\Delta n_{\max}$ 表示理想情况下完美取向样品可达到的最大双折射。

为了推导方程式(10.31)，两个坐标系被引进。第一个是坐标 x、y、z，它被固定在样品上，且 z 轴平行于拉伸方向。第二个是坐标 x'、y'、z'，它位于单体单元，而且在不同的单体之间取向发生改变。我们选择后一个局部坐标系，这种坐标系使每个单体的极化张量 β' 有一种对角线形式

$$\beta' = \begin{pmatrix} \beta_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{\perp} + \Delta\beta \end{pmatrix} \tag{10.32}$$

因此，我们假定一个单轴取向的局部对称，其对称轴在链的方向上，这对许多聚合物都是一个很好的近似。β' 能够转变成固定在样品上的坐标系

$$\beta = \Omega^{-1} \cdot \beta' \cdot \Omega \tag{10.33}$$

Ω 是实现这种转变的旋转矩阵。我们计算对角线元素 β。β_{xx} 遵循如下公式

$$\begin{aligned} \beta_{xx} &= \sum_l \Omega_{xl}^{-1} \beta'_{ll} \Omega_{lx} \\ &= \beta_{\perp} \cos^2\theta_{x',x} + \beta_{\perp} \cos^2\theta_{y',x} + (\beta_{\perp} + \Delta\beta)\cos^2\theta_{z',x} \\ &= \beta_{\perp} + \Delta\beta\cos^2\theta_{z',x} \end{aligned} \tag{10.34}$$

此处 $\theta_{i',j}$ 表示轴 i' 和 j 之间的夹角。相应地，β_{yy} 和 β_{zz} 的结果是

$$\beta_{yy} = \beta_{\perp} + \Delta\beta\cos^2\theta_{z',y} \tag{10.35}$$

$$\beta_{zz} = \beta_{\perp} + \Delta\beta\cos^2\theta_{z',z} \tag{10.36}$$

因为单体取向发生改变，我们采用平均值

$$\langle \beta_{xx} \rangle = \langle \beta_{yy} \rangle = \beta_{\perp} + \Delta\beta \langle \cos^2\theta_{z',x} \rangle \tag{10.37}$$

$$\langle \beta_{zz} \rangle = \beta_{\perp} + \Delta\beta \langle \cos^2\theta_{z',z} \rangle \tag{10.38}$$

由于样品的单轴对称性，所有非对角元素的平均值$\langle \beta_{i\neq j} \rangle$等于零。因为

$$\cos^2\theta_{z',x} + \cos^2\theta_{z',y} + \cos^2\theta_{z',z} = 1 \tag{10.39}$$

所以

$$2\langle \cos^2\theta_{z',x} \rangle = 1 - \langle \cos^2\theta_{z',z} \rangle \tag{10.40}$$

我们有

$$\langle \beta_{zz} \rangle - \langle \beta_{xx} \rangle = \Delta\beta \frac{3\langle \cos^2\theta_{z',z} \rangle - 1}{2} \tag{10.41}$$

或者简言之，引进式(10.28)定义的取向有序参数，

$$\langle \beta_{zz} \rangle - \langle \beta_{xx} \rangle = \Delta\beta S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} \tag{10.42}$$

下一步我们寻找介电张量的表达式

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \tag{10.43}$$

应用 Clausius-Mosotti 方程得到

$$\varepsilon_{\parallel} - 1 = (\varepsilon_{\parallel} + 2)\frac{1}{3\varepsilon_0} c_{\mathrm{m}} \langle \beta_{zz} \rangle \approx (\bar{\varepsilon} + 2)\frac{1}{3\varepsilon_0} c_{\mathrm{m}} \langle \beta_{zz} \rangle \tag{10.44}$$

和

$$\varepsilon_{\perp} - 1 \approx (\bar{\varepsilon} + 2)\frac{1}{3\varepsilon_0} c_{\mathrm{m}} \langle \beta_{xx} \rangle \tag{10.45}$$

其中

$$\bar{\varepsilon} = (2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel})/3 \tag{10.46}$$

介电常数的各向异性

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \tag{10.47}$$

等于

$$\Delta\varepsilon = (\bar{\varepsilon} + 2)\frac{1}{3\varepsilon_0} c_{\mathrm{m}} (\langle \beta_{zz} \rangle - \langle \beta_{xx} \rangle) = (\bar{\varepsilon} + 2)\frac{1}{3\varepsilon_0} c_{\mathrm{m}} \Delta\beta S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} \tag{10.48}$$

最后，利用式(10.49)得到双折射 Δn

$$\Delta\varepsilon = \Delta(n^2) \approx 2\bar{n}\Delta n \tag{10.49}$$

从式(10.49)获得

$$\Delta n = \frac{\bar{n}^2 + 2}{\bar{n}} \frac{1}{6\varepsilon_0} c_{\mathrm{m}} \Delta\beta S_{\mathrm{or}}^{\mathrm{m}} \tag{10.50}$$

$$= \Delta n_{\max} S_{\text{or}}^{\text{m}} \tag{10.51}$$

因此，测量双折射就能得到单体的取向有序参数 S_{or}^{m}。

即使推导是直接的，应用式(10.50)仍有一些限制。首先，样品必须是透明的，但是纤维和取向的薄膜经常含有孔穴，它们能散射可见光因而干扰 Δn 的测量。其次，现在只掌握个别例外的 $\Delta n_{\max}$精确值，它还不具有普适性。例如，无定形聚乙烯的值至今还是未知的。我们不能仅仅使用已知烷烃微晶的双折射，它只说明较低的密度。聚乙烯体系的双折射受到内场的强烈影响，而内场随链构象和堆积密度而发生变化。取向的聚乙烯在没有内场作用下将有一个负双折射，也就是 $n_{\parallel} < n_{\perp}$。因此，内场起着一个决定性的作用，所以在不同的有序态下很难计算双折射的大小。

核磁共振光谱的取向依赖性

此外，为了表征取向状态我们也可以借助核磁共振光谱学，而氘代的样品被发现是最合适的。一般的方法已经在 6.3.4 节的结尾粗略描述过：因为^{2}H 光谱依赖 C—H 键相对于外磁场的取向分布，所以在改变单体取向分布函数条件下，它们可以通过模型计算来求值。基于不同的活动性，核磁共振能够分辨氘核是在晶区还是在无定形区。不同的活动性导致不同的自旋晶格松弛时间，从而能够分别确定半结晶样品中两相的取向度。图 10.25 是一个实例，给出了冷拉聚乙烯晶区和无定形区的核磁共振谱。它们记录了相对于磁场的两个不同样品的取向。通过比较模型计算从而完成数据分析，结果表明无定形区的取向有序度比晶区有一个本质的降低。当我们假定高斯取向分布函数其半宽度对晶区大约是 3 度，而对无定形区中的单体是 24 度，光谱能被很好地拟合。

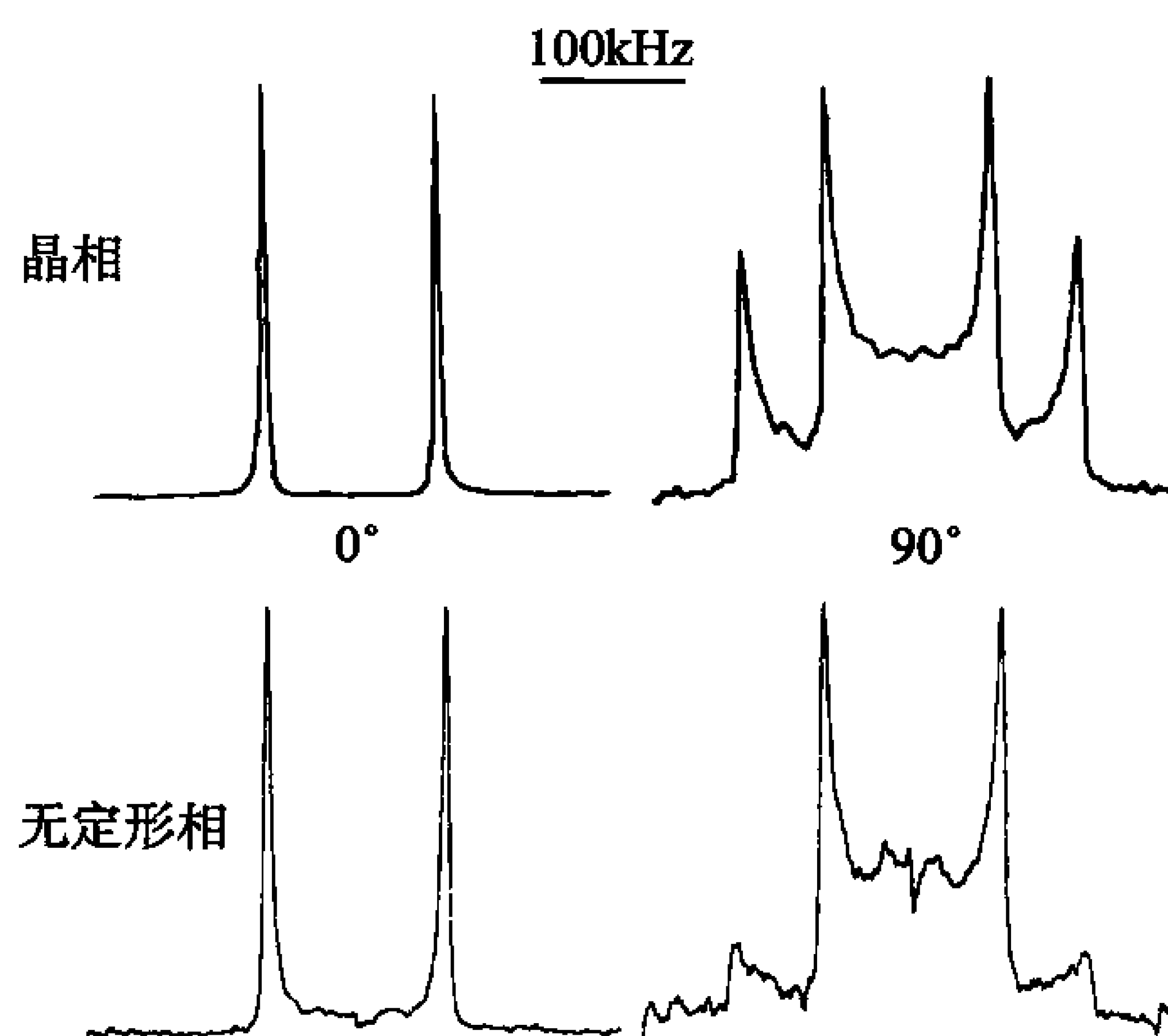


图 10.25　冷拉聚乙烯的晶相和非晶相的^{2}H 核磁共振光谱。谱图是从样品的单轴取向平行于(0°)和垂直于(90°)磁场中得到的。来自 Spiess 等[129]

X 射线纤维图案

图 10.17 表明冷拉过程中取向有序度的发展能够用 X 射线散射图案来跟踪。这些图案中含有晶区的取向结构信息和无定形区中链轴的取向分布信息。取向分布可以分别从 Bragg 衍射峰和无定形区**弥散环(halo)**的强度随方位角的变化中看出。图 10.26 以定量的形式,给出了拉伸图 10.5 中聚乙烯样品至指定应变的强度变化,最后达到纤维状。数据计算得到有序参数 S_{110} 和 S_{halo} 的变化,如图 10.27 所示。它们再次被定义为平均值

$$\left\langle\frac{3\cos^2\theta-1}{2}\right\rangle$$

但是,与式(10.28)不同,θ 现在表示拉伸方向和链的法线方向之间的夹角。平行于拉伸方向的完美取向将导致 $S_{110}=S_{halo}=-0.5$。对于 PEVA12 样品,因为在较高取向的晶区和较低取向的无定形链序列之间存在差异,小纤维达不到这种理想的有序态。

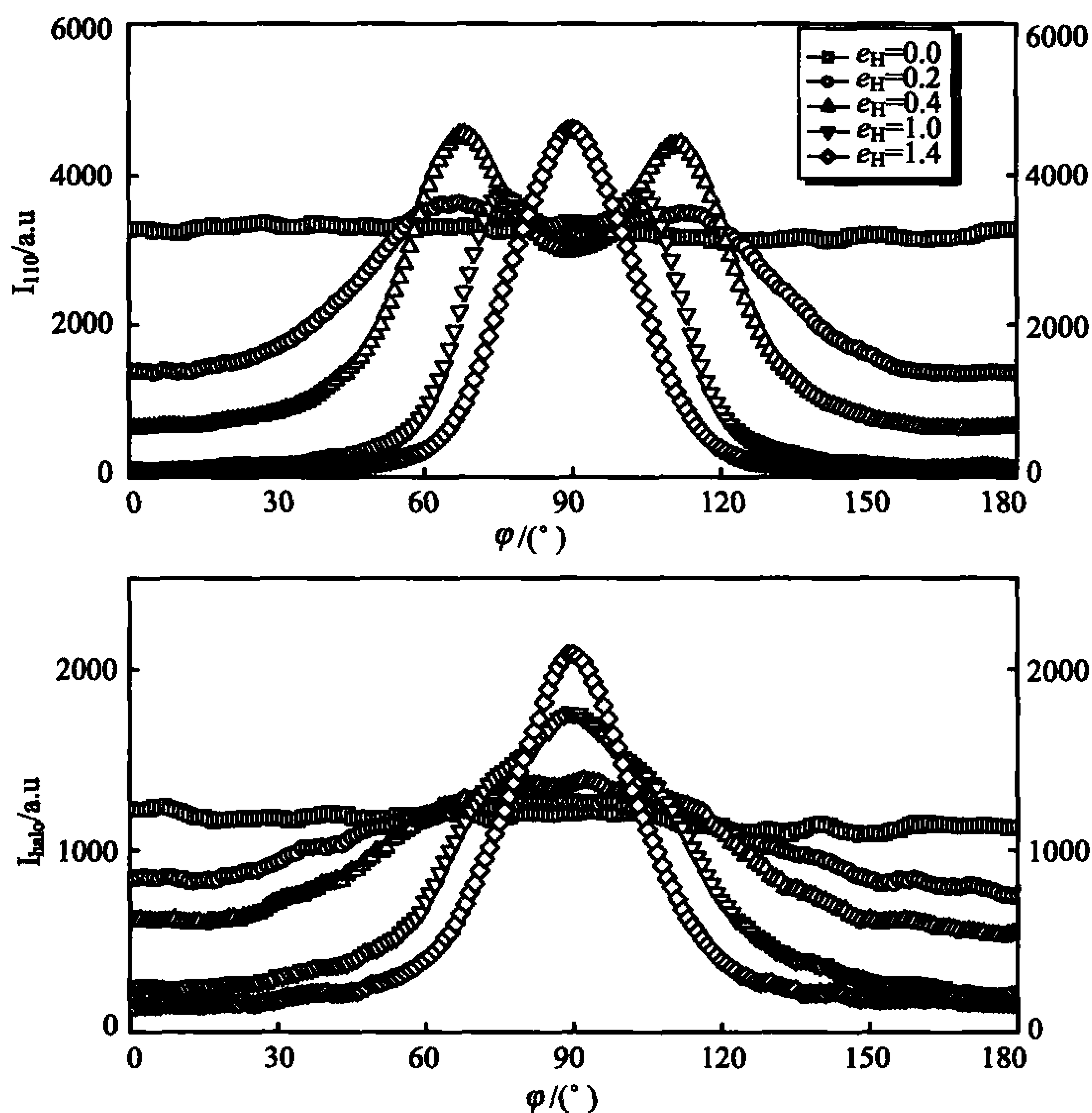


图 10.26　PEVA12:110 衍射环强度 $I_{110}(\varphi)$(上图)和弥散环最大值处强度 $I_{halo}(\varphi)$(下图)随方位角的变化。曲线是从冷拉过程中不同阶段获得的 X 射线散射图样积分而来的[125]

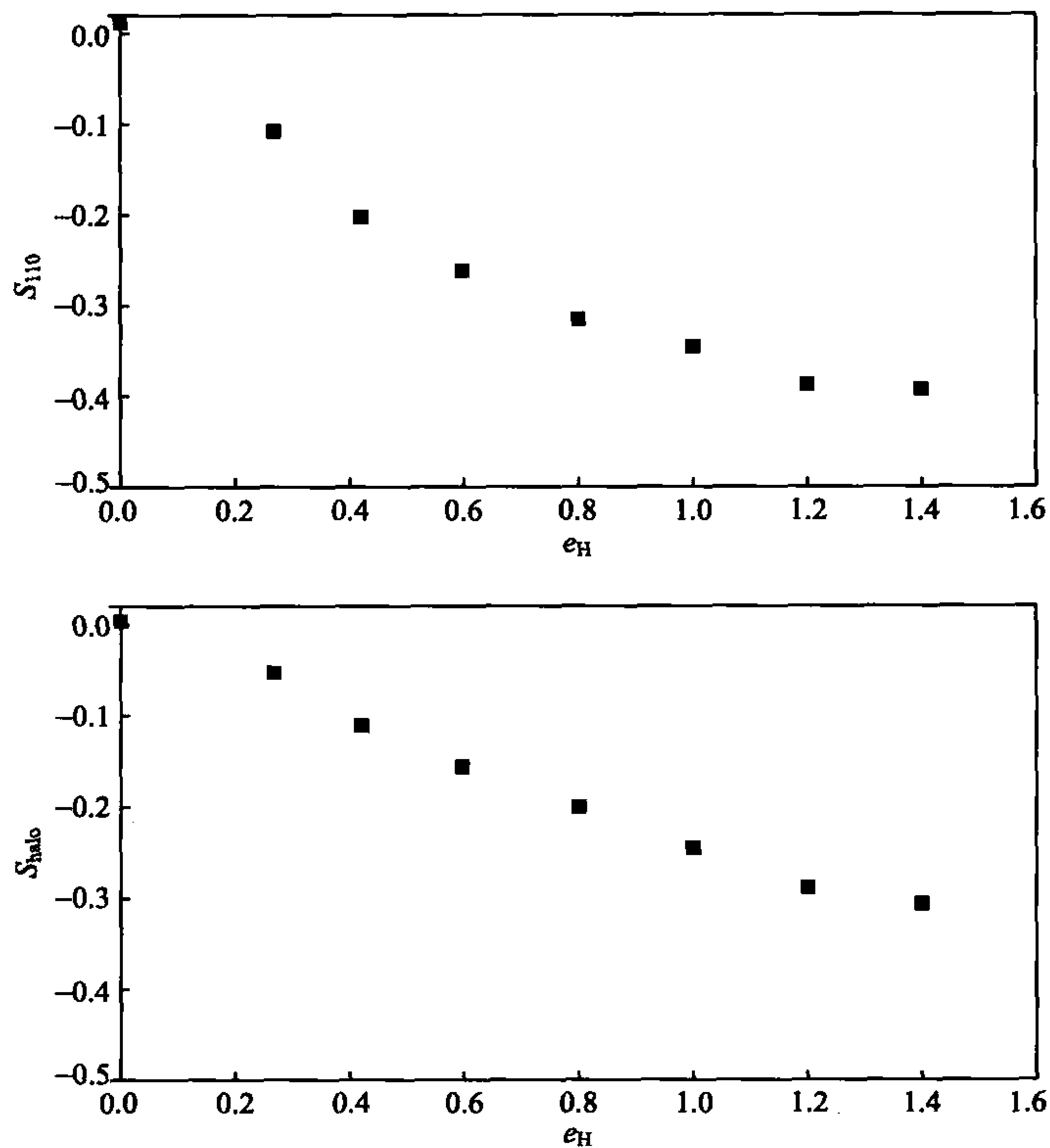


图 10.27　与晶区和非晶区内分子链的法线方向取向分布相关的有序参数 S_{110} 和 S_{halo}。最终值代表纤维状态[125]

纤维内部结构

就像 5.1 节所详细讨论的，小角 X 射线散射实验（SAXS）能够用来观察晶区和无定形区的超结构。由具有准周期性序列的各向同性分布的片晶层组成的球晶结构，转化为仍是部分结晶且结晶度基本保持不变的取向态，将得到如图 10.28 左手边所示的散射图案。可以看到它的两个强度最大值位于平行于拉伸方向的**子午线**（**meridian**）上，这种来自冷拉聚乙烯的**两点图案**（**two-point diagram**），可以利用高分辨率照相机在 X 射线胶片上记录下来。最大值表示沿着取向的小纤维有一个准周期性的密度涨落。当冷拉的固体样品在低于最终熔化温度的较高温度退火时，我们观察到一个有趣的现象。如图 10.28 右手边的散射图案所示，退火导致**赤道**（**equator**）方向上的条纹消失，而子午线上的两个散射峰强度增大。条纹的消失表示相邻小纤维的熔化，而强度的增加意味着晶区和无定形区有序度的改善。这种结构的重组对应于缺陷聚集过程，即在侧面延伸的层状无序区集结所有不能进入晶区的缠结。图 10.29 阐明了 Fischer 提出的这种观点。

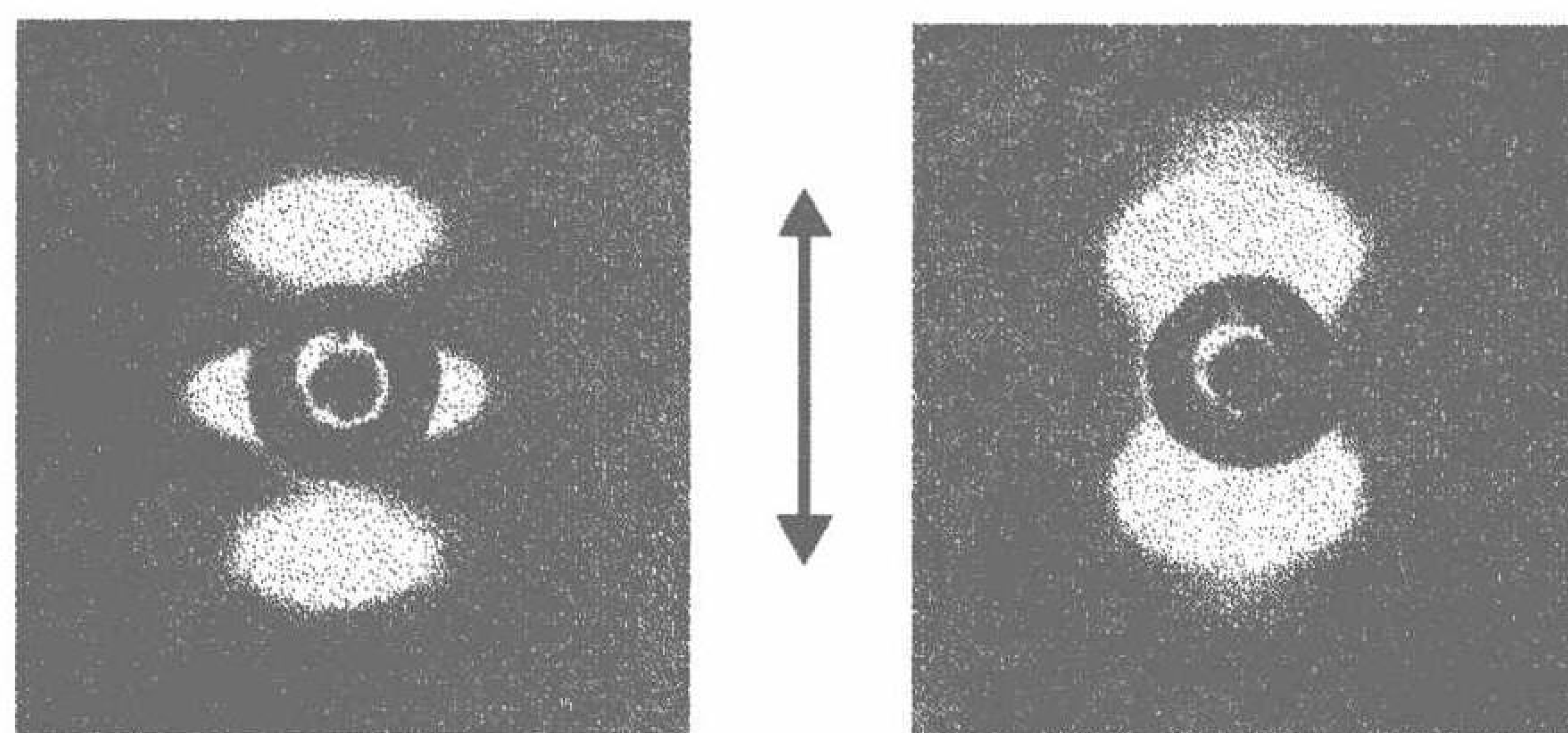


图 10.28　70°拉伸的固体状态聚乙烯直接在拉伸完后(左图)和在接下来的 120°热处理之后(右图)记录的 SAXS 图样。箭头表示拉伸方向。该实验来自 Fischer 等[130]

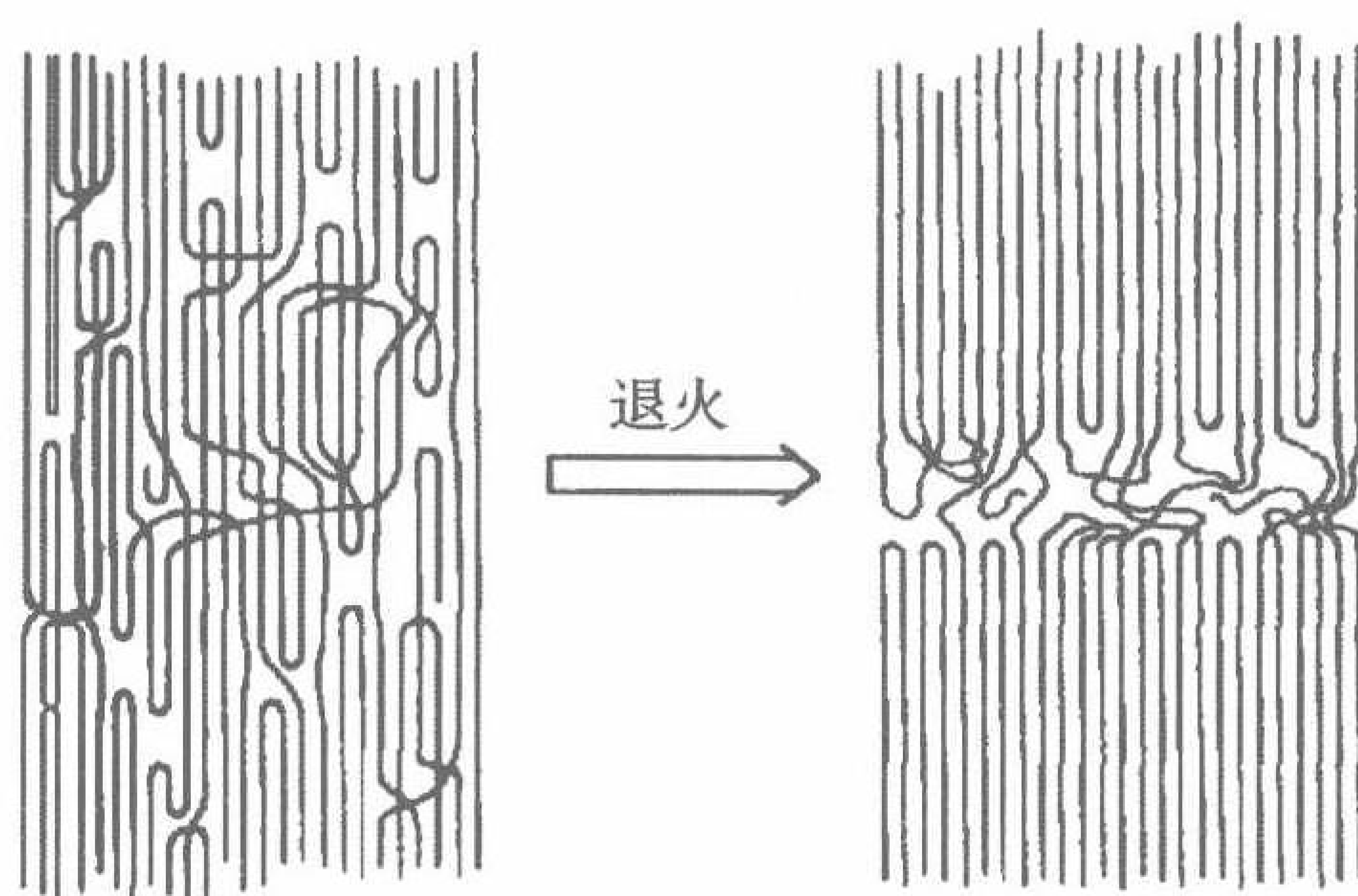


图 10.29　冷拉样品热处理后晶区和非晶区之间有序度的改善。来自 Fischer 等[130]

纤维可拉伸性

从断裂前的最大**拉伸比(draw ratio)**得到的聚合物样品**可拉伸性(drawability)**决定了它可达到的最大取向度,也就是可拉伸性越好,取向度越高。因为纤维中链的取向度决定了纤维的硬度,所以掌握得到高拉伸比样品的制备程序是有趣的。已经发现,影响可拉伸性的主要因素是缠结密度。如果降低缠结的数量,可拉伸性将增加。

凝胶纺丝(gel-spinning)是一种有技术价值的方法,它导致缠结密度降低。一种高摩尔质量的聚合物溶解在溶剂中,然后溶液通过一个硬模进入冷却槽中,因而生成一种凝胶,最后被纺成丝。溶剂然后通过干燥或提取被移走,接着纤维再次被拉伸。图 10.30 给出了用这种方法制备的聚乙烯获得的一条荷载-伸长曲线,并与它的普通冷拉行为比较。我们看到可拉伸性有了巨大的提高。这种显著变化的原因是通过溶解过程降低了缠结的数量,并将这种较低数量的缠结转移至凝胶和干燥的纤维中。有人预测在聚合物溶液的浓度和纤维的可拉伸性之间存在一个反比关系,这种关系确实被观察到了。图 10.31 描述了最大拉伸比 λ_{max} 依赖于溶液中聚乙烯的体积分数 ϕ,而且它对应于一个函数 $\lambda_{max}\propto\phi^{-\frac{1}{2}}$。

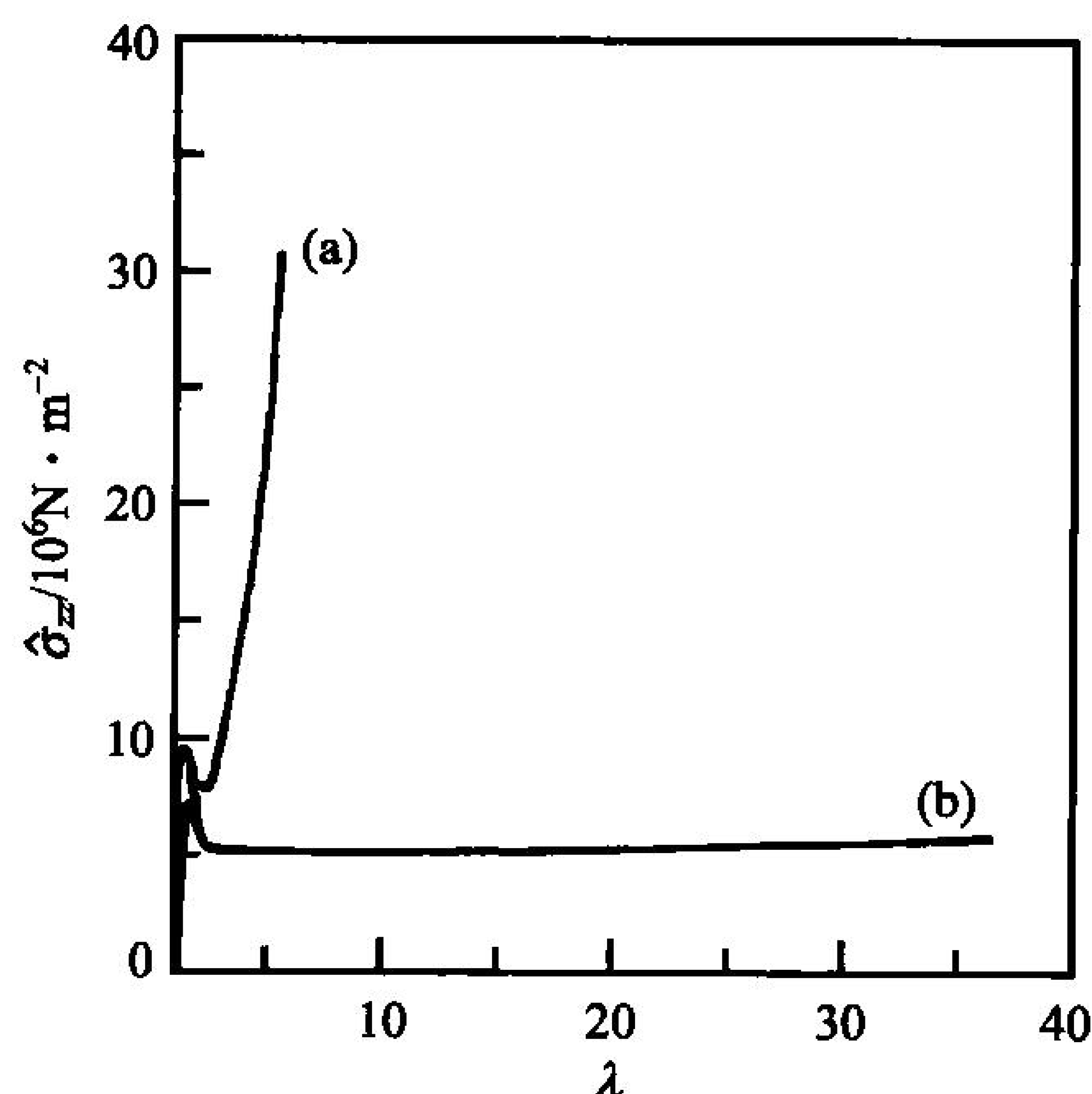


图 10.30　在 90°拉伸熔融结晶的聚乙烯样品(a)和凝胶纺丝聚乙烯纤维(b)中观察到的荷重-伸长曲线。来自 Lemstra 等[131]

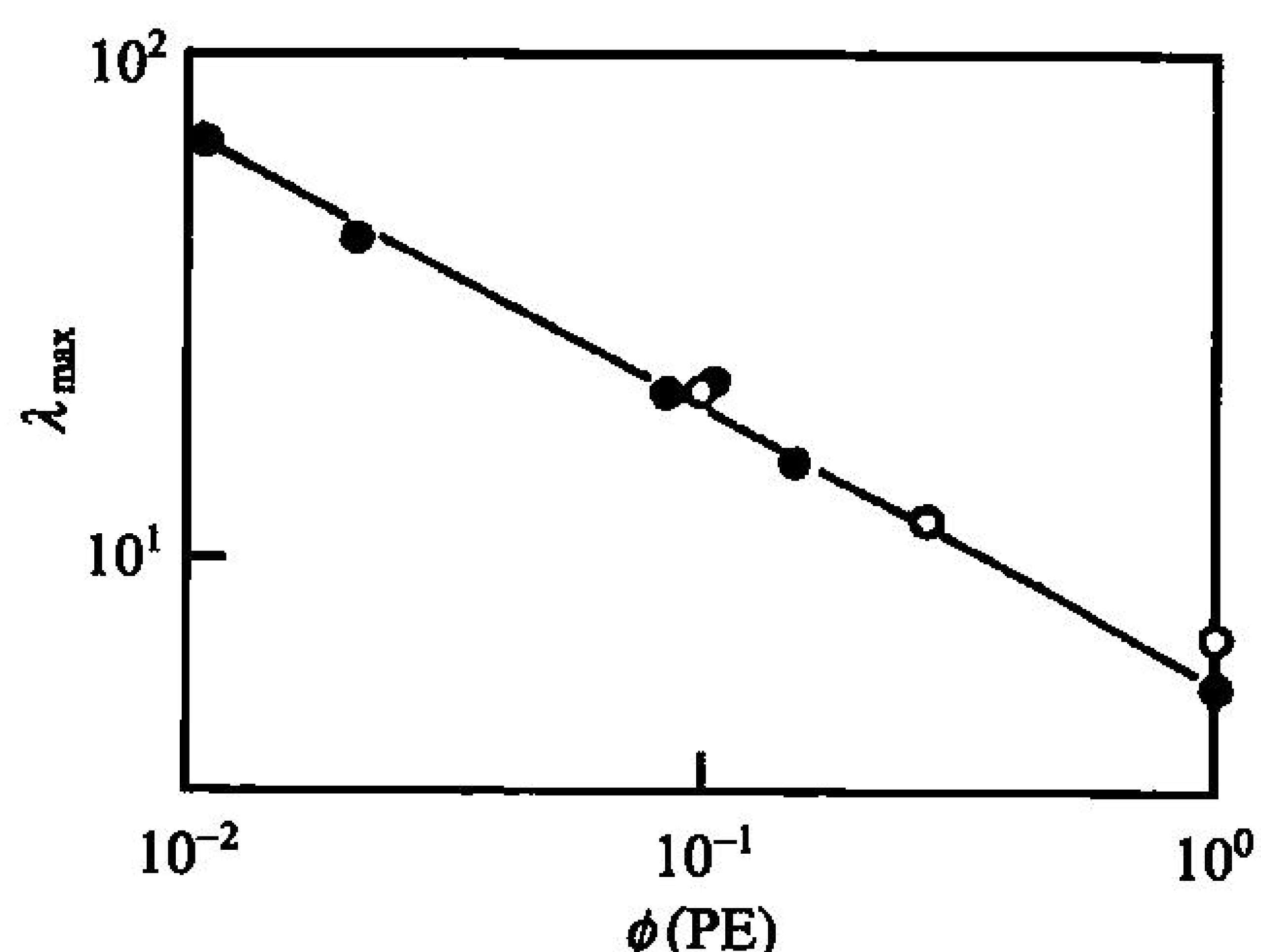


图 10.31　凝胶纺丝聚乙烯纤维($M>10^6$ g · mol^{-1})的最大拉伸比和溶液的浓度之间的关系。数据来自 Iguchi 和 Kyotani[132]

凝胶纺丝已经取得技术上的价值,因为后来的**超拉伸(ultra-drawing)**得到特别高的硬度值。拉伸比约为 100 的聚乙烯获得的弹性模量高达 2×10^{11} N · m^{-2},而这非常接近一束全反式聚乙烯链强度给出的理论极限 $E=3\times10^{11}$ N · m^{-2}。

10.2　银　　纹

电子显微镜能够用来直接观察银纹的结构。图 10.32 是一张来自聚苯乙烯超薄切片的银纹电镜照片。另外,为了更加清晰,图 10.33 给出了一条位于边缘的银纹示意图。在样品的表面和内部都能找到银纹,如图所示,它们表示局部的形变区。如示意图所示,银纹具有透镜的外形,在孔穴的基体中含有小纤维。电镜照片显示这些小纤维连接着银纹的两个表面。小纤维的直径大小是 10nm,填充了大约 50%的银纹体积。因此,银纹造成强烈光散射的原因是产生了相对于基体较大的密度差异,从而导致应力发白。当银纹在光学显微镜下变得可见时,它们的直径达到微米级,然后它们能增长至宏观尺寸,直至整个样品的横截面积。

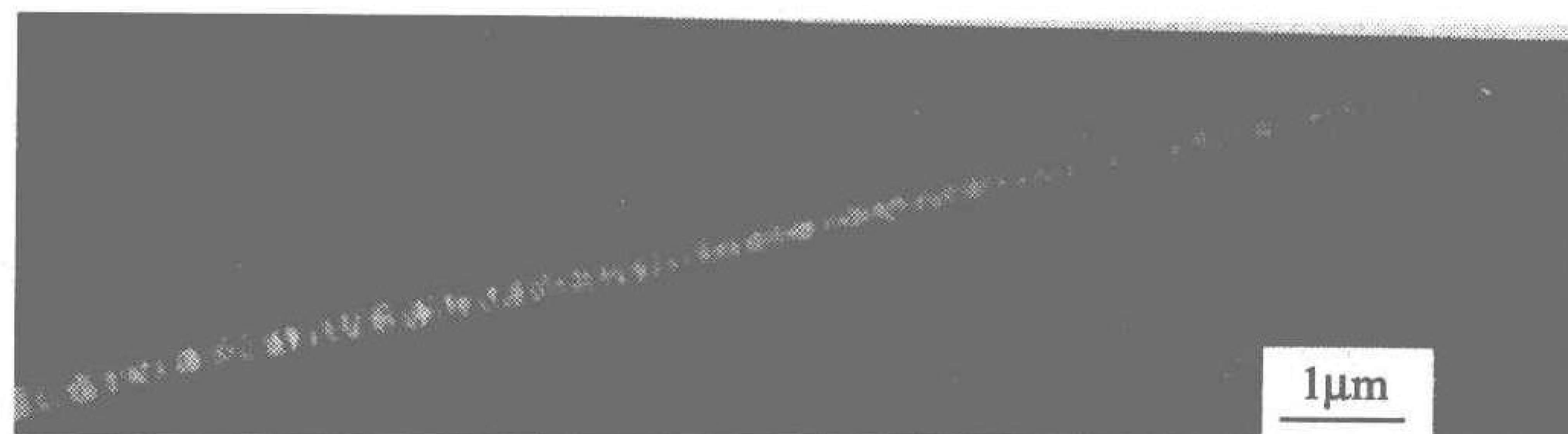


图 10.32　聚苯乙烯中银纹的电镜照片,来自 Kambour[133]

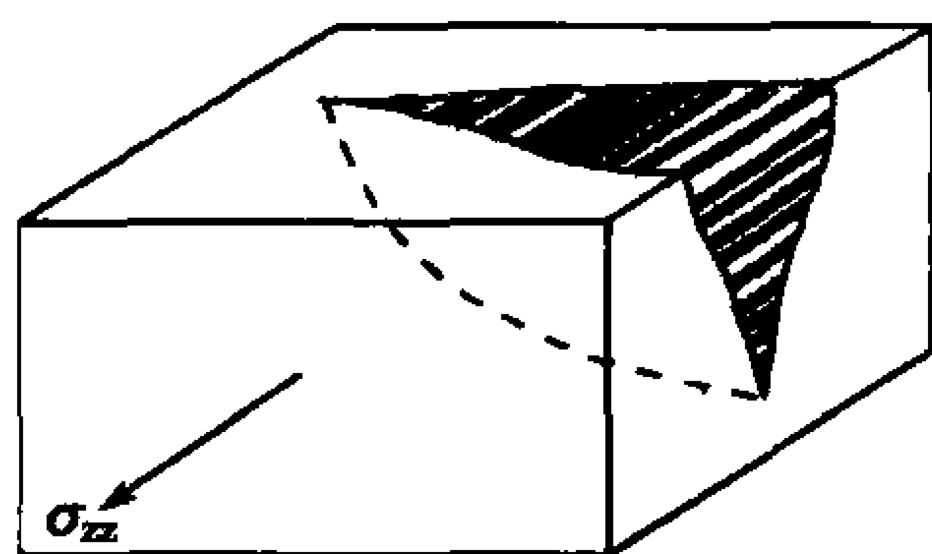


图 10.33　位于边缘处的银纹示意图。形变区的表面被小纤维连接着，而它们只占据了银纹区的一部分体积

哪些聚合物以及在什么条件下会出现银纹呢？银纹主要在摩尔质量超过缠结极限的无定形态聚合物中形成。压缩或纯剪切不会产生银纹。导致银纹出现的典型情况是施加单轴的或双轴的拉伸应力。如果应用拉伸应力并满足一定的临界条件，从统计学上看银纹首先在样品表面生成。银纹的引发速度依赖于施加的应力，如图 10.34 所示。施加的应力越高，观察到初始的银纹所需的时间越短。在初期随时间增长之后，银纹密度逐渐达到饱和。消除应力，银纹的裂口稍微有点收缩，但不会消失。只有在高于样品的玻璃化转变温度退火时，银纹才会消失。

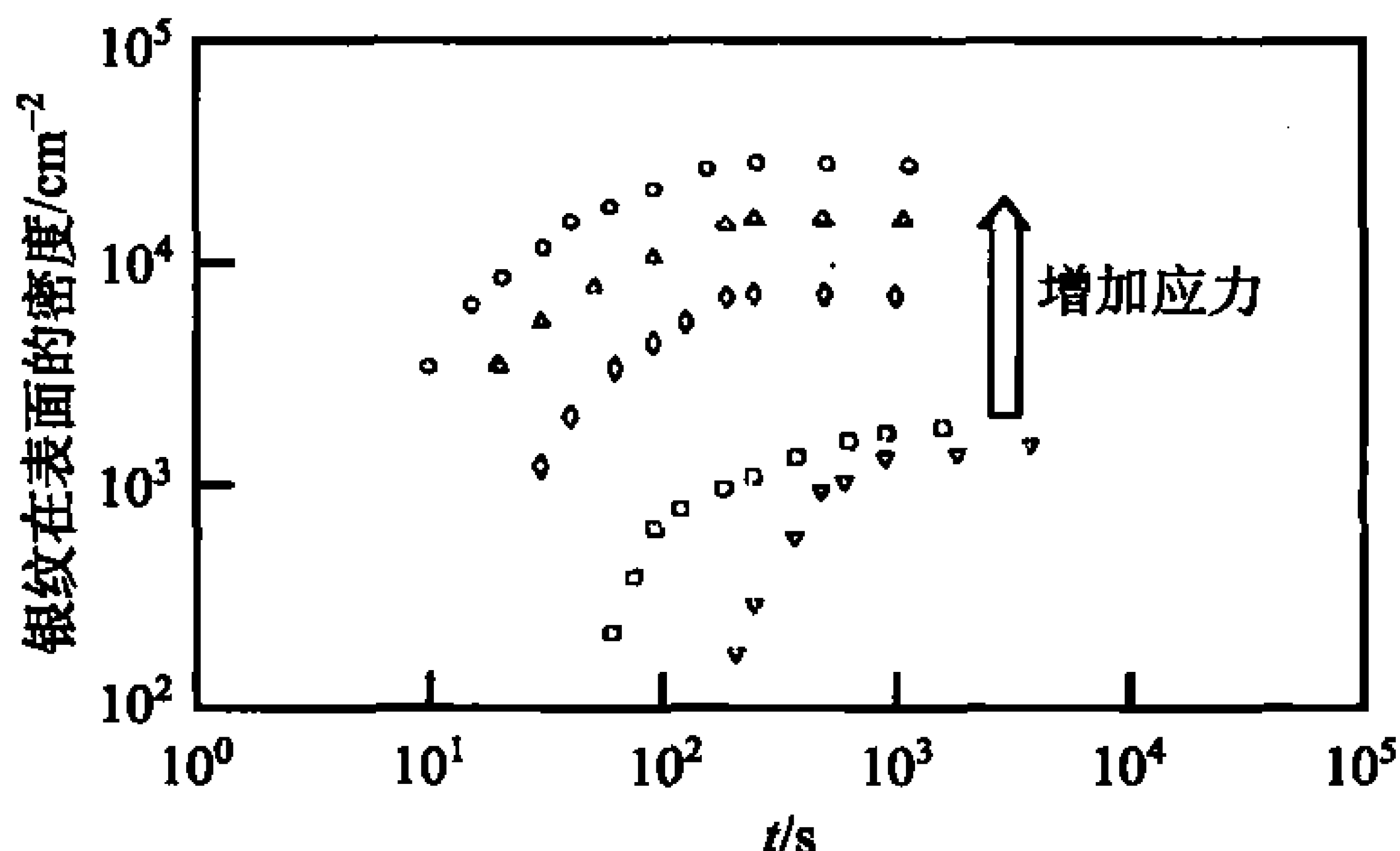


图 10.34　经受各种拉伸应力状态的聚苯乙烯样品中观察到的银纹数量随时间而增长。来自 Argon 和 Hannoosh 的工作[134]

由于银纹的出现具有统计学意义，它们的形成像是一个活化过程。虽然开始阶段的具体情况尚未弄清楚，但是通常认为孔穴化，也就是微孔穴的发展，一定扮演一个主要的角色。因为在均匀材料内气孔的生成是极度困难的，所以很明显，导致应力集中的局部缺陷的存在是一个必要条件。因此，这个过程的活化能与气孔的形成联系起来，在气孔处拉伸应力被充分地放大。图 10.35 介绍了一个精密的实验，作用在聚甲基丙烯酸甲酯板上的拉伸应力产生一个平面应力场($\sigma_3=0$)，平面内两个主应力 σ_1 和 σ_2 值是变化的，导致样品中形成一个圆孔。我们观察到有些区域没有任何银纹，而其他区域有银纹出现，表示一个系统变化的密度。这种发现表明可以用公式表达**银纹生成的判据(criterion for crazing)**，它提供了能否导致银纹生成的两种平面应力状态之间的分界线。对于这里介绍的实验，它仅仅是指表面银纹，产生银纹的条件可以写成

$$|\sigma_1-\sigma_2|\geqslant A+\frac{B}{\sigma_1+\sigma_2} \tag{10.52}$$

其中 $A<0$ 和 $B>0$。A 和 B 是依赖于温度的材料参数。该判据表达的要点：由 $\sigma_1-\sigma_2$ 描述的剪切和 $\sigma_1+\sigma_2$ 之和描述的膨胀分量是形成银纹的必要条件。

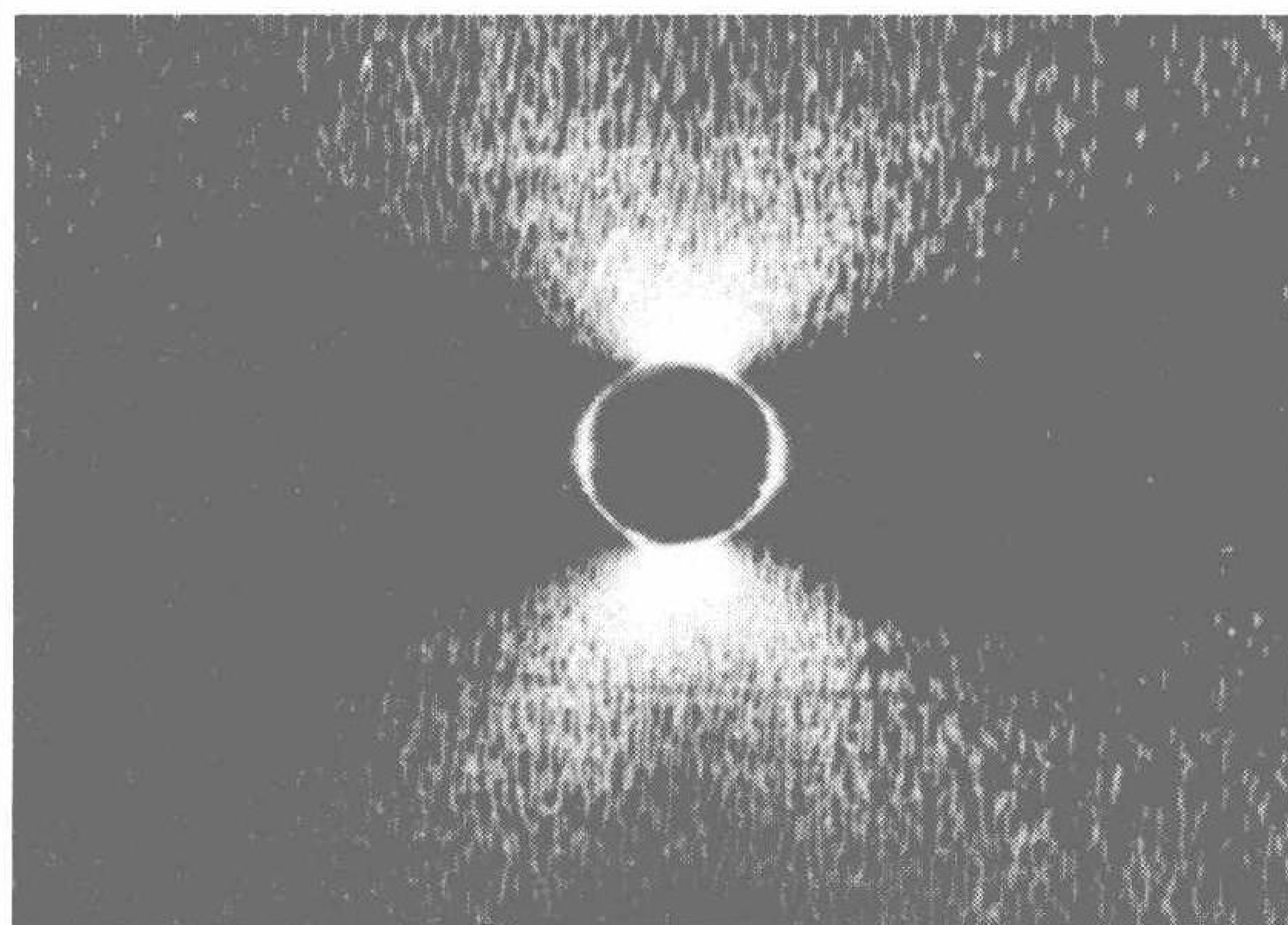


图 10.35　在经受水平方向的拉伸应力后聚甲基丙烯酸甲酯板中孔的附近的银纹图案。显微镜照片来自 Sternstein 等[135]

恒定应力下的银纹是不稳定的，它的长度和厚度以不变的速度增长。生长方向是确定的，即银纹尖端沿垂直于最大主应力的方向移动。如果最大应力的方向发生改变，银纹生长的方向也相应地改变。图 10.36 中的照片证明了这一点。在孔洞的边缘，银纹从最大应力增强的一些点开始形成，然后沿垂直于最大主应力的方向生长。

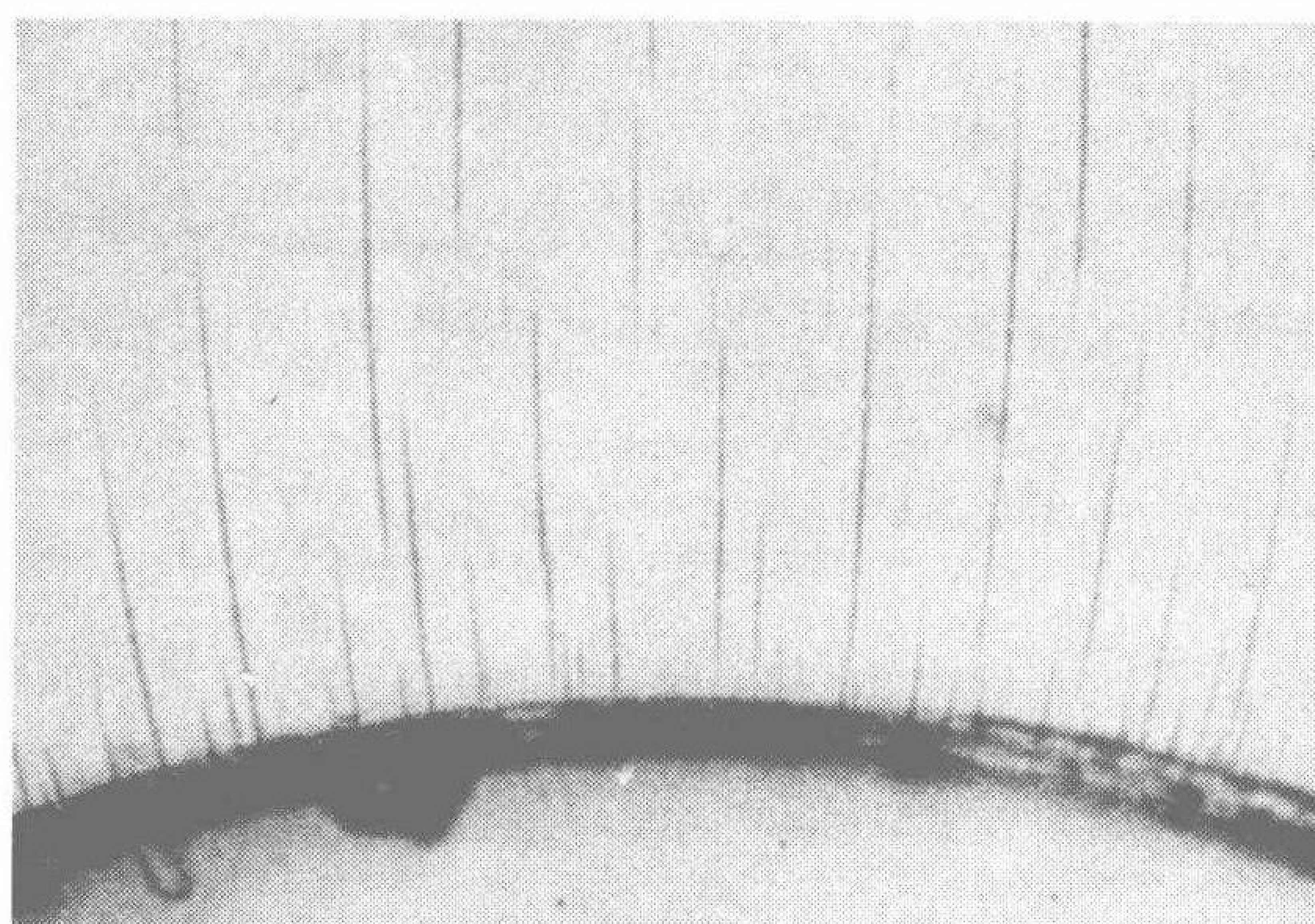


图 10.36　聚甲基丙烯酸甲酯板中孔的附近的高应力区发展而成的曲线银纹，它是沿着垂直于最大主应力的方向逐步展开

银纹的厚度与侧向尺寸同时增长，它的增大伴随着连接银纹表面的小纤维长度相应的增加。因为观察表明在一个短暂初始期之后，小纤维的厚度保持不变，所

以它们的生长明显是通过从表面引入新鲜材料。因此小纤维的拉伸过程相当于细颈伸长的宏观冷拉，只是现在发生在介观尺度范围。它们的肩部固定在银纹表面，并与银纹的表面一起移动。微纤的伸长比能够直接从银纹内材料的体积分数中推导出来，实质上它与细颈生成的拉伸比相同。

这对估计达到的拉伸比提供了可能。它被认为是应变硬化开始的那一点，至于缠结的聚合物熔体，应变硬化是由缠结之间的链序列趋近于它们的伸长极限引起的。首先我们需要这些链序列摩尔质量方面的知识。摩尔质量用 M_e 表示，利用式(9.86)能够得到

$$G = c_p kT$$

该式给出了理想橡胶的剪切模量。如果我们将 G 等同于熔体动态剪切模量的平台值 G_{pl}，M_e 能够计算出来，并写出活性链的密度

$$c_p = \frac{\rho}{M_e} N_L \tag{10.53}$$

然后 M_e 等于

$$M_e = \frac{N_L kT\rho}{G_{pl}} \tag{10.54}$$

摩尔质量为 M_e 的链的聚合度 N_e 和外形长度 $l_{ct,e}$ 分别是

$$N_e = \frac{M_e}{M_m} \tag{10.55}$$

和

$$l_{ct,e} = a_m N_e \tag{10.56}$$

这里 a_m 和 M_m 分别代表每个单体的长度和摩尔质量。末端距矢量沿拉伸方向取向的链经历最大的拉伸比。根据式(2.35)，在各向同性状态它们的平均末端距 R_e 是

$$R_e = a_0 N_e^{1/2} \tag{10.57}$$

知道 $l_{ct,e}$ 和 R_e 的值，应变硬化开始的拉伸比能被估算出来，称其为 λ_{max}。我们得到

$$\lambda_{max} \approx \frac{l_{ct,e}}{R_e} = \frac{a_m}{a_0} N_e^{1/2} \tag{10.58}$$

图 10.37 对实验上确定的银纹小纤维拉伸比和 λ_{max} 值作了一个比较。两者并不是非常吻合，但是这些数据的一般趋势是相符的。分析表明，银纹通过应变硬化的小纤维变得稳定，因为这些小纤维能承载施加的外力。没有应变硬化效应，稳定的银纹将不会存在。

Argon 提出一个吸引人的模型，它能解释银纹侧向生长的机理。如图 10.38

所示，其中包含银纹的边缘及其随时间发展的示意图。这种模型的要点是假定有一个不稳定的空气-聚合物界面。在银纹尖端有效膨胀应力急剧衰减的条件下，不稳定界面可能出现。这种现象从流体中得名，在吸力梯度的作用下**弯月面(menisci)**向前发展。对于临界波长之上的波状扰动，表面将变得不稳定。相同的不稳定性可能会出现在生长的银纹中。如图所示，通过横向成皱之后的界面分解，靠近前进的银纹尖端重复地产生小纤维。折皱的波长决定了小纤维的距离，因而也决定了小纤维的厚度。这个过程的先决条件是在运动边缘的前面，塑性流动存在于有限的区域，因为在给定的高应力值下它可能很容易发生。材料进入这个塑性区的外端，然后随着应变增加穿过这个区域，最后参与界面卷绕过程，形成纤维状银纹体。

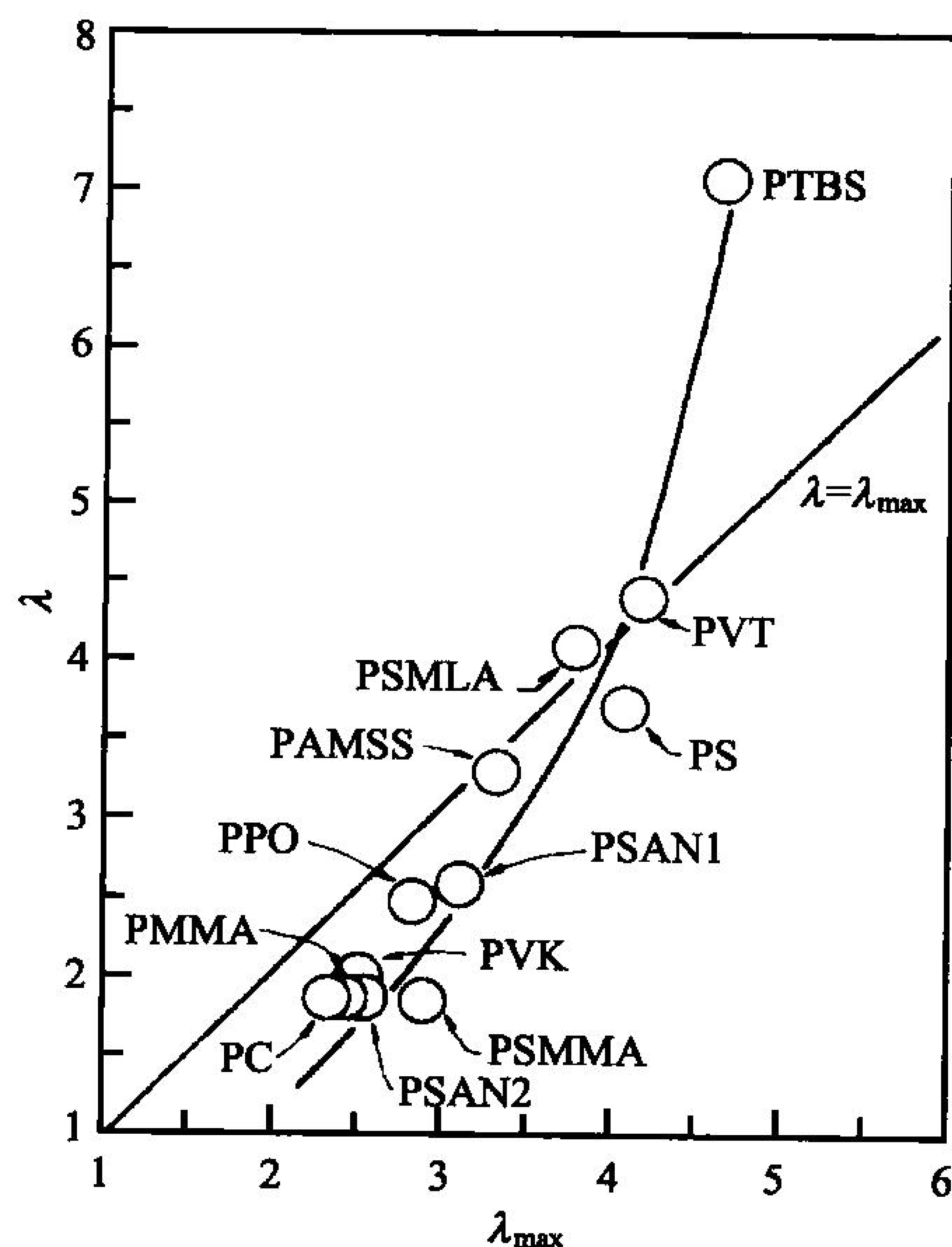


图 10.37　各种化合物中观察到的银纹内部小纤维的拉伸比 λ 对应变硬化开始的拉伸比 λ_{max} 作图，λ_{max}来源于平坦模量。来自 Kramer[136]

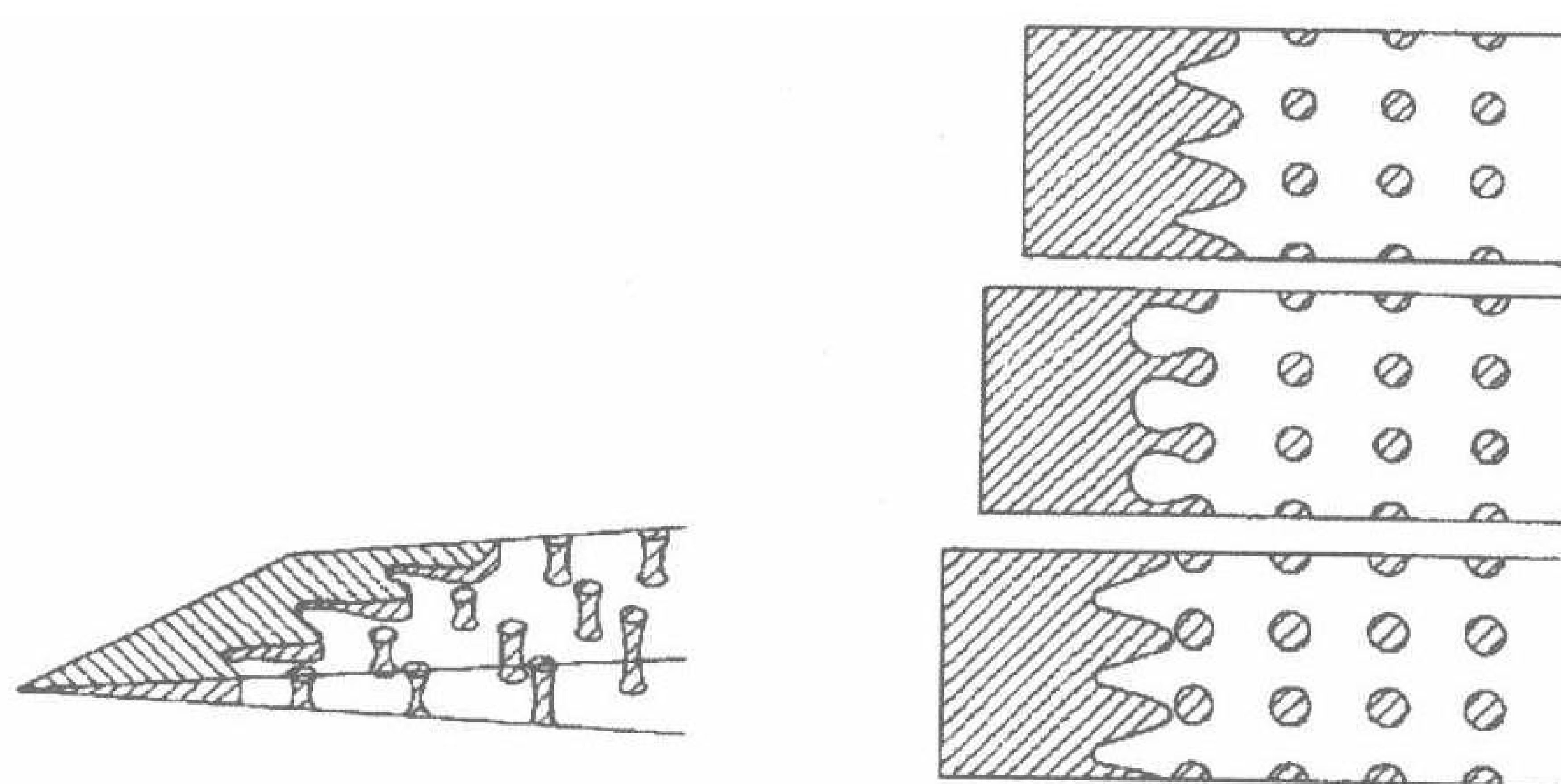


图 10.38　以著名的弯月面不稳定性现象为基础的 Argon 银纹侧面生长模型。侧面看是成波状的聚合物-空气界面(左图)。银纹前端的发展是通过反复的分解界面(从纤维的方向看，右图)[137]

我们以观察**高抗冲聚苯乙烯(high impact polystyrene**，简称 HIPS)的结构来结束本节。它是一种被广泛应用的产品，属于**橡胶增韧热塑性塑料(rubber toughened thermoplastics)**这一大类。混合聚苯乙烯和像聚丁二烯这样的弹性体将导致一个两相结构。图 10.39 中的电镜照片显示了这种结构细节。镶嵌在聚苯乙烯基

体中的是聚丁二烯的球形内含物。该图表明这种结构是相当复杂的，因为在内含物中又有聚苯乙烯内含物。高抗冲聚苯乙烯是一种韧性材料，而这种韧性归功于引发大量的银纹，这些可以从图中观察到。如果施加一个应力，内含物的表面将产生银纹，从而引起应力集中。开始有人认为对于给定的高密度银纹材料，它将会更容易断裂。然而，因为每条银纹仅仅发展到相邻的橡胶粒子并停留在那里，所以情形并非如此。

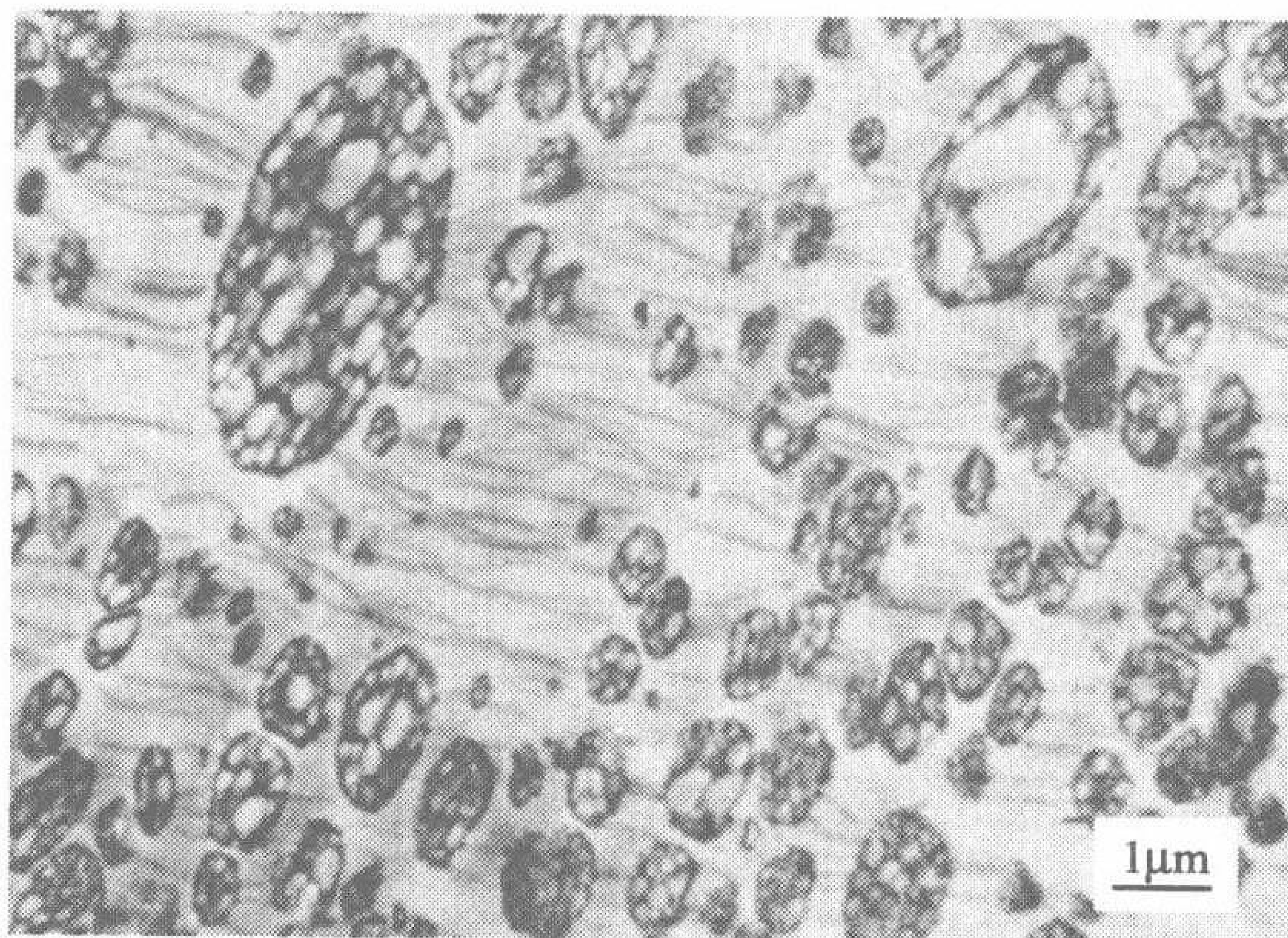


图 10.39　染色的高抗冲聚苯乙烯超薄切片的电镜照片。该图显示银纹在弹性的沉淀物之间蔓延。来自 Kambour[133]

10.3　脆性断裂

如果应用于一个聚合物固体的应力大到足够引发明显的屈服，然后应力进一步增大，最终将达到样品的断裂点。在韧性的样品中，断裂前存在广泛的塑性流动，它导致大量的能量被耗散。然而，在脆性化合物中断裂更早地发生，它在应变软化开始之后就立即出现。聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯样品在开始发现银纹之后就断裂了，因而可以作为脆性的例子。在这章的最后部分我们将更详细地考虑这种**脆性断裂(brittle fracture)**过程。

在各种各样的固体材料中如金属、陶瓷或聚合物，一个普遍的现象是它们从来没有达到过它们的理论受力极限。这种**理论极限(theoretical limit)**是怎样确定的呢？对于低摩尔质量的晶体，例如，当我们考虑与均匀膨胀相联系的自由能变化时，理论极限很容易理解。基本上，自由能是由晶体中原子或分子之间的成对相互作用决定的，而且这个函数 $u(r)$ 具有普遍的形状，如图 10.40 所示。通过施加外在的各向同性张力 σ 来扩大体积，首先要求一个渐增的应力，然后 σ 经过一个最大值并进入晶体自发分解的力学不稳定区。因此最大值的位置决定了理论受力限

度。它能从 $u(r)$ 中得到，条件是

$$\frac{d\sigma}{dv}=\frac{d^2F}{dv^2}\sim\frac{d^2u}{dr^2}=0 \qquad (10.59)$$

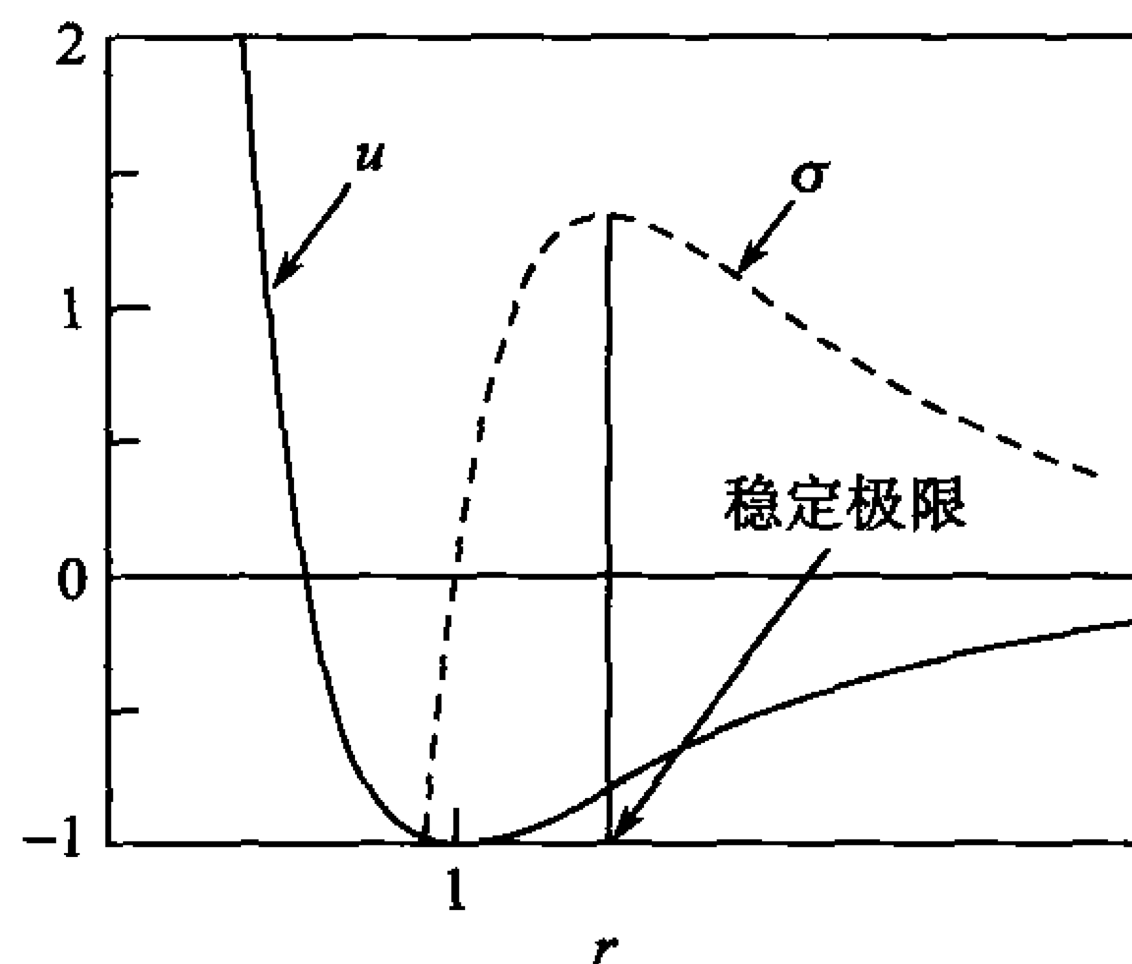


图 10.40　在各向同性张力 σ 下力学稳定性的理论极限。$u(r)$ 是低摩尔质量晶体的成对势能

我们得到的是对假定的各向同性张力而言的结果。利用相似的结论，我们可以推导其他各种应力的理论极限。

聚合物固体中的情况更加复杂，这里不但存在分子间的范德华力和分子内的共价键力，而且微观结构是无定形的或仅仅部分结晶的。因此更多微观断裂机理被包括其中，也包含了链滑移和链断裂。通过机械应力和热起伏的共同作用，链滑移和链断裂过程能在完全伸直链中发生，它们的链末端被固定在晶区或稳定的缠结中。即使情况是复杂的，基于一些键能和分子间作用力的粗略知识，我们仍能估算出一些理论受力极限。将它与测量的断裂应力比较会发现，对于聚合物固体，理论极限远远偏离实际所达到的值。

这种巨大差异的原因是什么呢？很容易发现：缺乏一致是由于在固体本体中存在缺陷。靠近缺陷，它们可能是微孔、微裂纹、杂质粒子或其他结构异质的内含物，应力得到很大的增强。因此当施加应力，有些局部区域超过了稳定极限，然后断裂就开始了。

由于受样品中缺陷的控制，断裂应力并不象描述黏弹性的参数和函数那样具有明确的整体性质。这将导致只有通过测量才能表征应力的大小。因为不同的样品决不会具有相同的缺陷分布，所以完全的重复是不可能的，而有巨大的变化才是普遍现象。基于一系列的测量结果和给定应力条件下断裂发生概率的推导，对于大块样品断裂应力的预测因此仅仅具有统计学的意义。一个奇特的特征是：断裂应力具有体积依赖性。因为断裂可以从任何缺陷处开始，所以随体积增加而增长的缺陷总数将相应地降低样品的力学稳定性。因此处理这种**强度(strength)**性质不是一项常规的任务，它需要特殊的测量。

为了克服一些困难和实现重复的测量，一个显而易见的方法是制备特殊的样品。它们具有宏观的缺陷，断裂从缺陷处引发，接着以可控的方式传播裂缝。虽然这种方法不能消除在估计给定样品断裂行为时遇到的主要困难，但是它能提供真实的材料参数用于不同化合物之间的比较。图 10.41 描绘了一个标准结构，即在一块板中引入一个尖锐的裂缝。施加应力，断裂从两个边缘开始。**线性断裂力学(linear fracture mechanics)**用来处理这些情况，并描述尖锐裂缝进入弹性体的行为。

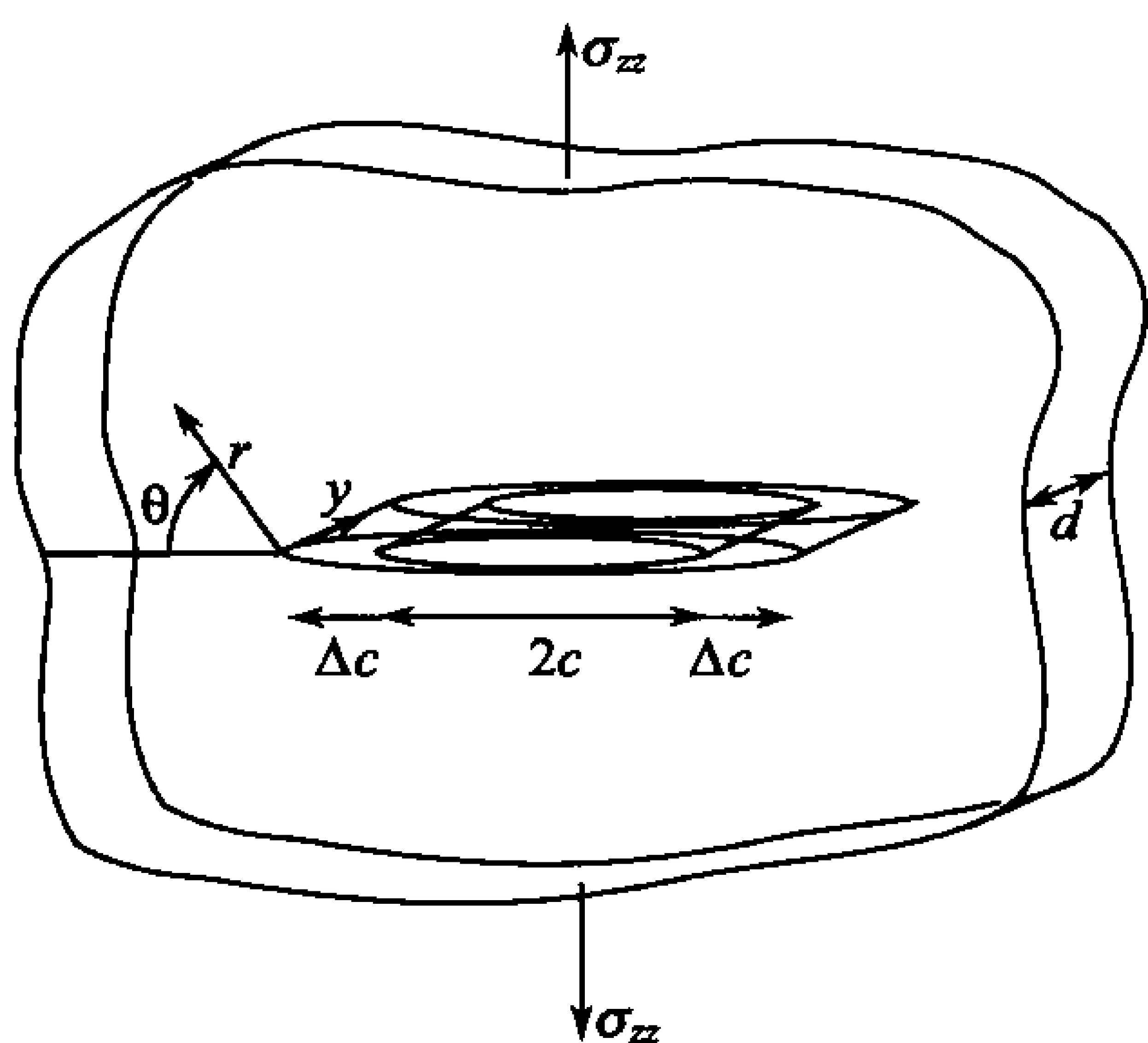


图 10.41　线性断裂力学中考虑的标准结构(张开型 I):含有长为 $2c$ 的裂缝在经受拉伸应力 σ_{zz} 下的无穷大板

10.3.1　线性断裂力学

在处理金属的脆性断裂时,Griffith 首先实现了这种分析方法。将它转移到聚合物固体上开始看起来有问题,因为它们既不具有理想的弹性,也不在靠近断裂应变时作线性的响应。实际上,Griffith 的考虑具有普遍的意义,在引进一些有物理意义但形式简单的修正之后,它也能应用于聚合物。

我们考虑图 10.41 中所示的板,它含有一个长为 $2c$ 的裂缝。这块板的厚度是 d,杨氏模量是 E,而它的表面积被认为是无穷大的。如果沿垂直于裂缝方向施加一个张力,我们发现一个远离裂缝的均匀单轴应力,用 σ_{zz} 表示。如果裂缝的长度增加 $\Delta 2c$,计算由此导致的板的弹性自由能的下降是可能的。该问题的答案由以下表达式给出

$$\Delta F = \frac{\pi c \sigma_{zz}^2}{E} d \Delta 2c \tag{10.60}$$

裂缝长度的增加在两边都产生了额外的表面,而这需要正比于它们面积的功 ΔW:

$$\Delta W = 2\omega d / \Delta 2c \tag{10.61}$$

这个方程含有 ω,作为比例常数。在处理完美的脆性固体时,Griffith 把 ω 视为表面自由能。对于聚合物,ω 的含义必须修正。正如将要讨论的,其他的贡献出现了,甚至占支配地位。断裂的条件是从 ΔF 和 Δw 两个量之间的比较中得出的,不依赖于对 ω 的贡献。如果由式(10.62)给出的**应变能量释出速率(strain energy release rate)**

$$G_{\mathrm{I}} = \frac{1}{d} \frac{\Delta F}{\Delta 2c} = \frac{\pi c \sigma_{zz}^2}{E} \tag{10.62}$$

G_{I} 能够提供新表面生成所需要的功,裂缝将会增长。当

$$G_{\mathrm{I}} \geqslant 2\omega = G_{\mathrm{Ic}} \tag{10.63}$$

时,正是属于这种情况。式(10.63)被称为 **Griffith 断裂判据(Griffith's fracture criterion)**。它包括了一个应变能量释出速率的临界值,用 G_{Ic} 表示,而后者是由表面参数 ω 决定的。文献中的下标'I'用来表示图 10.42 中的**张开型 I(opening mode I)**,并将它与其他可能的荷载模式区分开来。从式(10.62)和式(10.63)得到拉伸应力的临界值,即

$$\sigma_{zz,c} = \left(\frac{2E\omega}{\pi c}\right)^{1/2} \tag{10.64}$$

$\sigma_{zz,c}$表示裂缝的稳定极限。对于在极限值以下的拉伸应力，裂缝仅仅张开，而它的长度 $2c$ 维持不变。如果拉伸荷载超过了 $\sigma_{zz,c}$，裂缝开始生长，直到它横穿了样品的横截面，也就是完成断裂。我们注意到断裂判据式(10.64)仅仅含有两个材料系数，即杨氏模量 E 和表面参数 ω。

这样处理的一个结果是预测的 $\sigma_{zz,c}$ 值依赖于裂缝的长度 c。有人认为 $\sigma_{zz,c}\propto\frac{1}{\sqrt{c}}$，而这确实被实验发现所证实。图 10.42 作为一个例子，描述了室温下聚甲基丙烯酸甲酯的断裂数据，并用 $\sigma_{zz,c}^2$ 对 c^{-1} 作图表示。

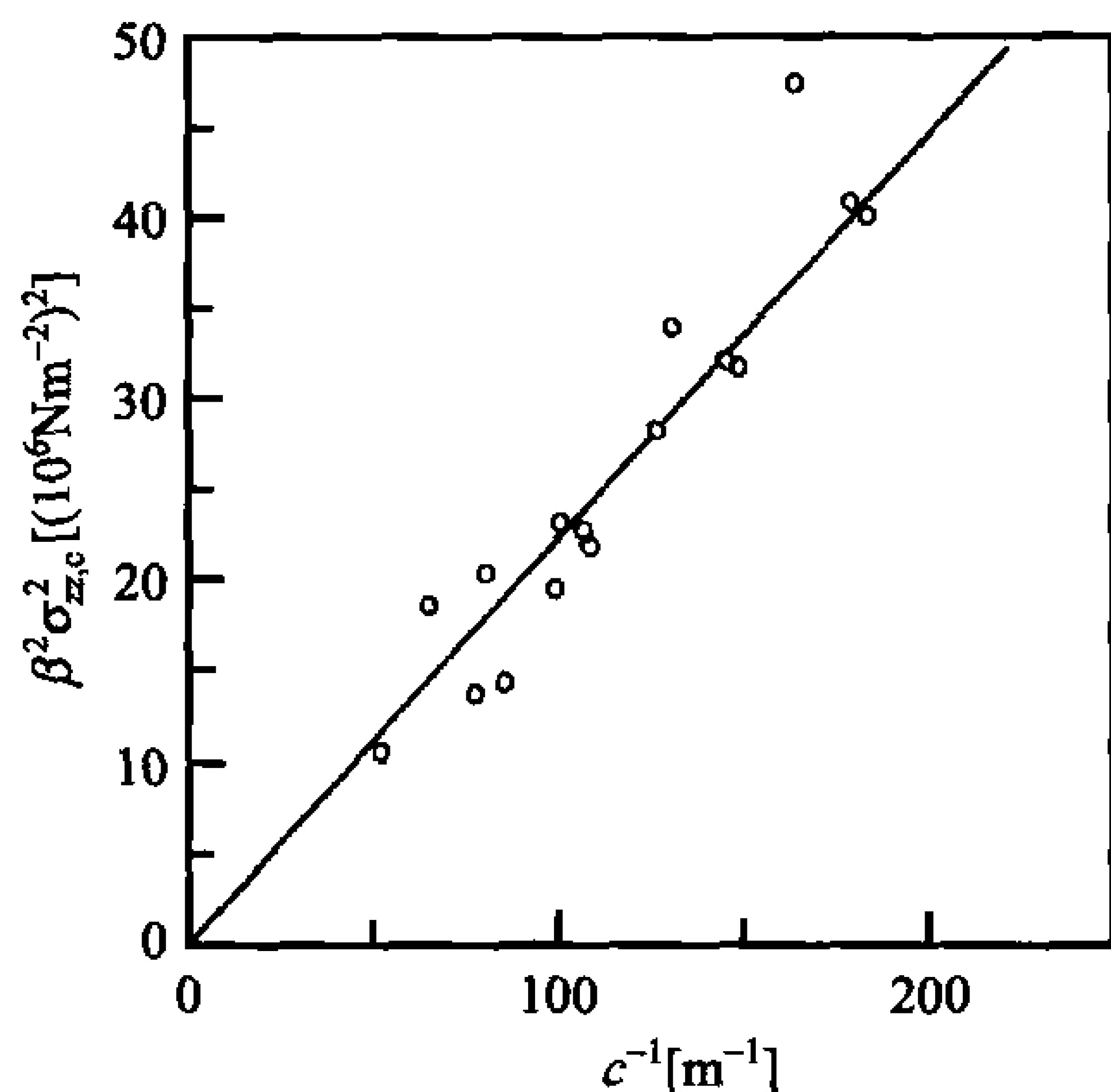


图 10.42　含有长为 $2c$ 裂缝的聚甲基丙烯酸甲酯样品在裂缝生长开始时的拉伸应力值 $\sigma_{zz,c}$。β^2 是一个几何常数，对于无穷大板它等于 π，而对于有限体它有稍微不同的值。数据来自 Williams[138]

断裂判据还有第二种形式。计算图 10.41 所示板中靠近裂缝尖端的应力场是可能的，当我们利用图中介绍的坐标 r、θ 和 y，结果由下面的表达式给出

$$\sigma_{ij}(r,\theta)=\frac{K_{\mathrm{I}}}{(2\pi r)^{1/2}}\Phi_{ij}(\theta)\tag{10.65}$$

根据这个表达式，应力张量 σ_{ij} 的分量仅仅依赖于到尖端的距离 r 和角度 θ，而不依赖于 y。这里我们有一个平面应力状态，即 $\sigma_{yy}=0$ 和平行于板表面的非零应力值。应力分布是由一个确定的角度依赖性张量函数 $\Phi_{ij}(\theta)$ 和 r 依赖性因子 $1/(2\pi r)^{1/2}$ 给出。结果表明裂缝尖端周围的相对应力分布并不随外力而变化，它仅仅影响其大小。参数 K_{I}，被称为**应力强度因子(stress intensity factor)**，可以完全地说明荷载的作用。应力强度因子能够计算出来，结果是

$$K_{\mathrm{I}}=\sigma_{zz}(\pi c)^{1/2}\tag{10.66}$$

式(10.65)预测裂缝尖端的应力呈现奇异性，因为当 $r\to0$ 时，$\sigma_{ij}\to\infty$。因此，正如该表达式所描述的，局部应力不能用在断裂判据的公式中。作为替代，借助应力强度因子，一个稳定裂缝需要满足的条件用公式表示为

$$K_{\mathrm{I}}\leqslant K_{\mathrm{Ic}}\tag{10.67}$$

这里的 K_{Ic}表示应力强度因子的临界值。这种方法是可以想象得到的，因为理论分析证明即使尖端的应力存在分歧，总的弹性储存能量仍然是有限的。K_{I} 能与储存能量直接地联系起来，从而与应变能量释出速率 G_{I} 联系起来。比较式(10.66)和式(10.62)得到关系式

$$K_{\mathrm{I}}^{2} = EG_{\mathrm{I}} \tag{10.68}$$

事实证明，这个关系不仅适用于图 10.41 中的结构，而且适合具有有限表面积的板，或适合在边缘有一个凹口的半无限板。联合式(10.68)和式(10.63)得到应力强度因子 K_{Ic}的临界值，即

$$K_{\mathrm{Ic}}^{2} = 2\omega E \tag{10.69}$$

它仅仅由两个材料系数决定，与 G_{Ic}的情形一样。

总之，Griffith 对裂缝稳定性的分析提供了两个真实材料参数，即断裂应变能量释出速率的临界值 G_{Ic}和应力强度因子的临界值 K_{Ic}。两者中的任何一个都能够用来描述普通的断裂性质，也就是没有预破裂的样品，在某种意义上 G_{Ic}或 K_{Ic}的值越高表示更强的抗断裂性。

10.3.2　缓慢裂缝生长模式

Griffith 的分析方法预测，当应力低于断裂的临界极限时裂缝是稳定的；由于释放的应变能量总要超过必需的表面自由能，在临界极限之上时裂缝会不受控制的加速生长。聚合物的行为是不同的，图 10.43 就是一个例子，它描述了聚甲基丙烯酸甲酯的断裂实验结果。研究是在外力变化的条件下实现的，也就是改变 K_{I}，并且借助高速照相机记录裂缝生长速度。在到达一个确定的应力强度因子值或者应变能量释出速率值之前，裂缝一直是稳定的。后者我们用 G_{Ii}表示。在这一点裂缝开始生长，然而它不是以加速的方式而是以一个缓慢的固定生长速率发展[为了建立一个对生长的裂缝恒定的应力强度因子，拉伸外力不得不总是重新调整以满足式(10.66)]。生长速率随 K_{I} 而增长，直到一个转变的第二点出现时为止。这个转变将导致一个不稳定的，即加速的生长模式。第二个转变被称为**临界转变(critical transition)**。根据应力强度因子和应变能量释出速率，它的位置分别用 K_{Ic}和 G_{Ic}表示。临界转变之后的裂缝生长速度 $\dot{c}$ 由惯性力和弹性波的速度决定。

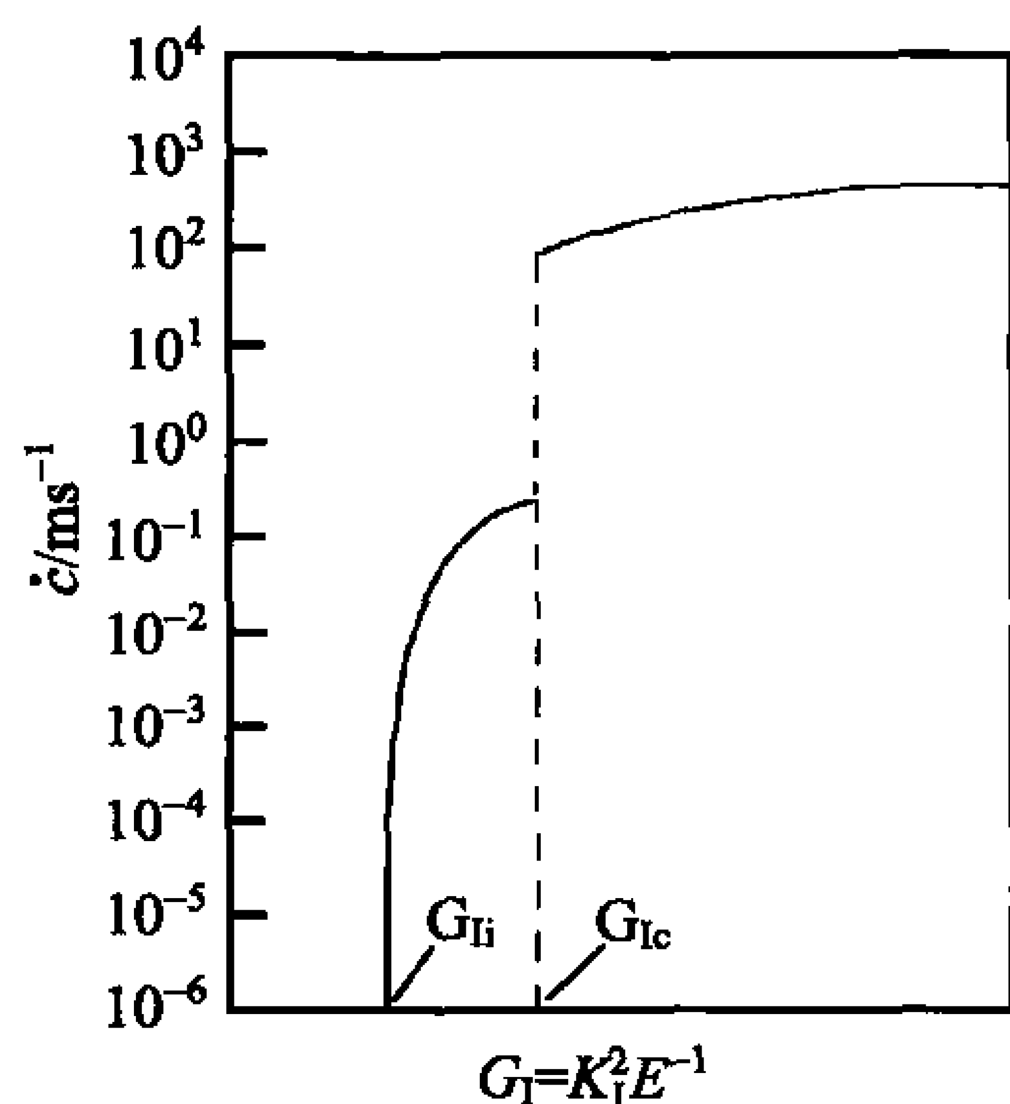


图 10.43　聚甲基丙烯酸甲酯($M=2\times10^{6}\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)室温下观察到的裂缝生长是 G_{I} 的函数。来自 Doll[139]

聚合物独有的特征是在无法控制的快速断裂模式之前存在许多平稳的缓慢生长，也就是在 $G_{\mathrm{Ii}}<G_{\mathrm{I}}<G_{\mathrm{Ic}}$范围内出现**次临界裂缝生长(subcritical crack growth)**。如果我们从另外一个观点来看图 10.43，即该图表示应变能量释出速率 G_{I} 是施加裂缝生长速度 $\dot{c}$ 的函数，它的起因基本上就变得明显了。在平稳生长的条件下，G_{I} 一定等于生成新表面所消耗的功，用参

数 2ω 表示。根据曲线，对于次临界生长 ω 随 $\dot{c}$ 的增大而增加。在 Griffith 最初的脆性断裂处理中，ω 仅对应于表面自由能，而表面自由能只与某个方向上缺乏结合力有关。对于所讨论的聚合物断裂，情况在本质上是不同的。在断裂时，生成一个表面所需的功是受前面的塑性流动控制的。ω 的速率依赖性是塑性流动过程的特性。事实上，从 Griffith 聚合物断裂判据中推导出的 ω 值比单独的表面自由能大许多。例如，对于聚甲基丙烯酸甲酯，相比于表面自由能 $2\omega\approx0.1\mathrm{J\cdot m^{-2}}$，有人发现 $G_{\mathrm{Ic}}\approx100\sim1000\mathrm{J\cdot m^{-2}}$。因此，虽然像聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯这样的材料断裂仍然称为脆性断裂，但是从严格意义上说它并不符合这个名称。

如果我们记起，例如在冷拉时为剪切屈服而施加的外力有应变速率依赖性，那么消耗在塑性流动中的功具有生长速率依赖性是可以想象的。在次临界生长的范围内，有人发现在 K_{I} 和 $\dot{c}$ 之间存在一个指数定律，即

$$K_{\mathrm{I}}\propto\dot{c}^{\mu}\tag{10.70}$$

其中含有一个小的指数 $\mu(\approx1/25)$。

控制裂缝缓慢生长的塑性流动过程有一个详细图像，它与银纹生成直接相关。深刻的认识再次来自于电子显微镜。图 10.44 给出了裂缝尖端周围区域的电镜照片，表明在尖端的前面有一个塑性形变区。右边更高分辨率的图像表示这个区域充满着小纤维，就像银纹内部的发现。根据这些发现，一幅裂缝生长图显现出来，如图 10.45 上半部分的示意图所示。如果施加一个拉伸应力，在紧邻裂缝尖端的区域，高应力将导致屈服点和塑性形变区形成交叉。

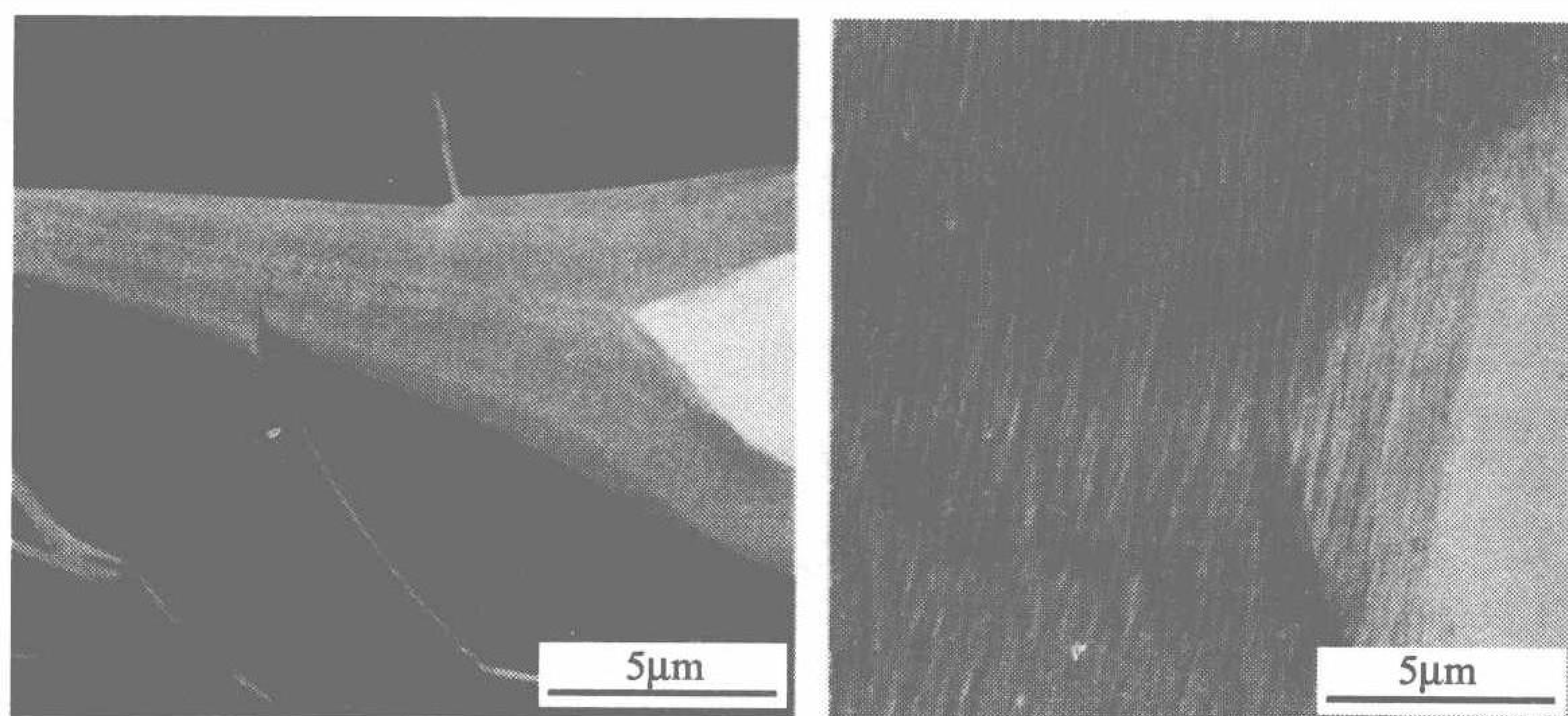


图 10.44　聚苯乙烯中银纹内的裂缝尖端(两幅图的右边明亮部分)。电镜照片来自 Michler[140]

在聚合物中，局部塑性流动的相关模式是银纹化。因此，小纤维在塑性区内形成，且被孔穴分隔。如果外加应力进一步增强，则小纤维被拉长，然后在某一点达到它们断裂的内在稳定性极限。此时，裂缝已在银纹内形成，然后次临界裂缝生长开始。在外加应力下，银纹内部的裂缝尖端随银纹的生长而扩展。对于一个固定

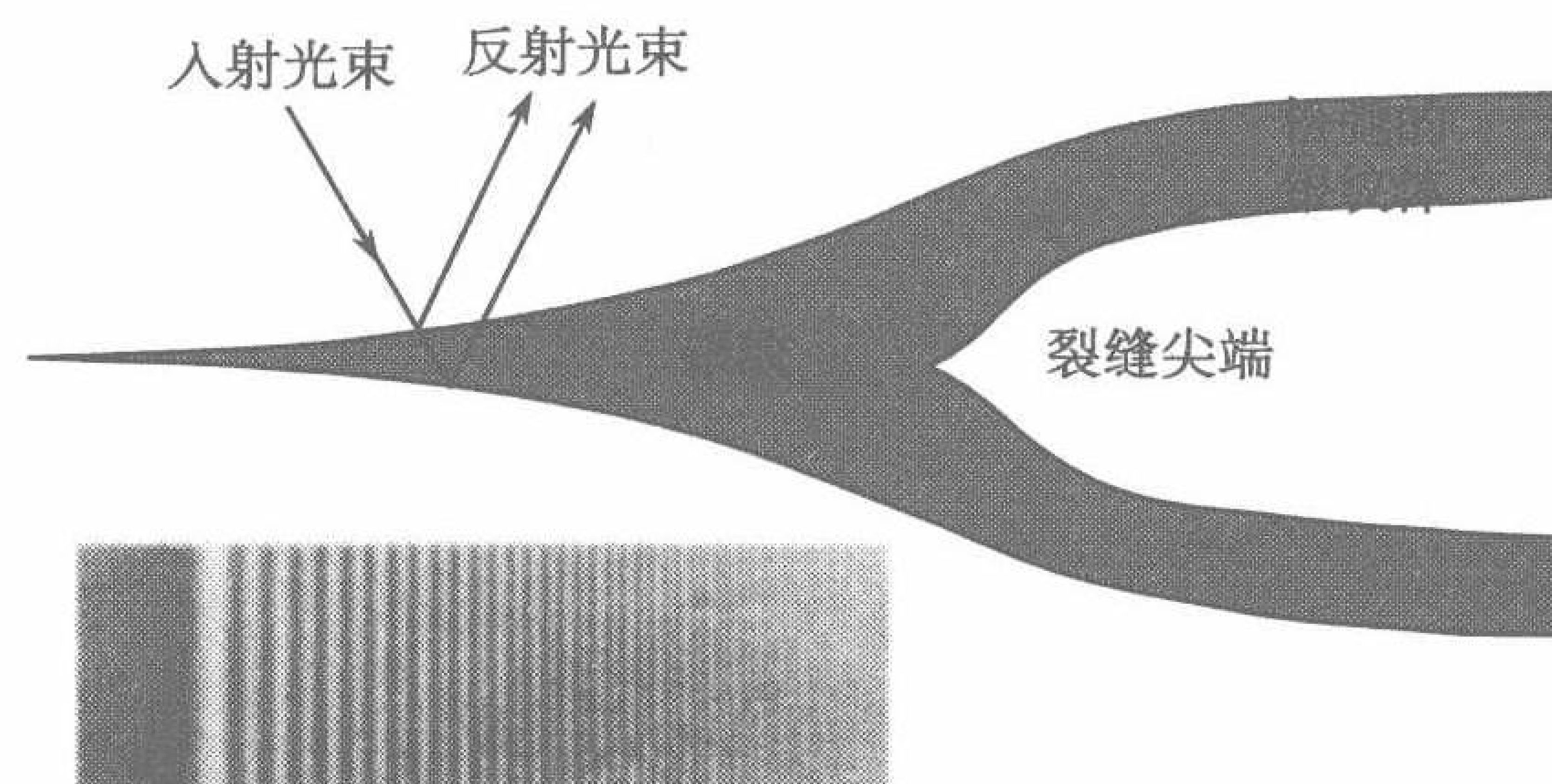


图 10.45　在移动的银纹体区域后面且与其同步的裂缝传播。银纹尖端前面的图形能够从两束反射光产生的干涉图样中得到。这里给出的干涉图来自 Doyle 做的聚甲基丙烯酸甲酯样品[141]

的 K_{I} 值，平稳性条件就确立了，即有一个恒定的类似于尖端形状的区域，且在尖端前面含有银纹体，以及不变的裂缝生长速度。当裂缝已经扩展至样品的整个横截面时，断裂就发生了。

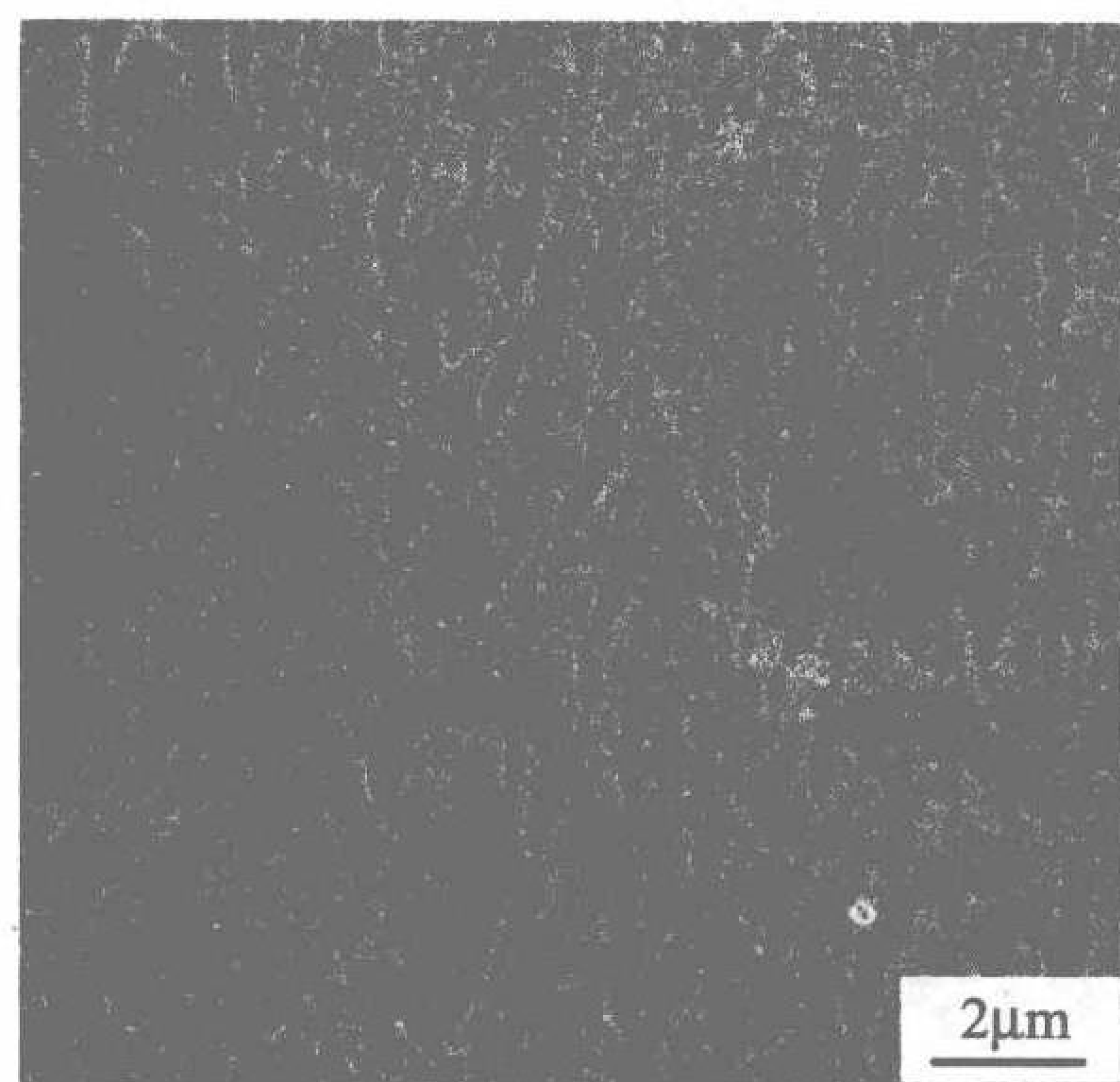


图 10.46　扫描电镜中观察到的聚甲基丙烯酸甲酯断裂表面。这种结构来源于塌缩的银纹体。显微镜照片来自 Döll 和 Könczöl[142]

断裂样品的表面结构为裂缝扩展出现在生长的银纹之后提供了另外一个证据。扫描电子显微镜图像显示，断裂面上有一层由塌陷的小纤维形成的薄膜。作为一个例子，图 10.46 给出了聚甲基丙烯酸甲酯一个断裂表面的图像。

裂缝前面类似于尖端外形的银纹区能够从聚甲基丙烯酸甲酯的另外一个实验中推导出来，如图 10.45 的下半部分所示。当裂缝尖端周围的区域被一束光线自上面照射下来，在显微镜中可以观察到显示的条纹图案。作为两束光干涉的结果，其中一束在含有裂缝的银纹上表面反射，而另一束在银纹的下表面反射，一幅干涉图案显现出来。通过分析能够确定裂缝前面的银纹形貌。由此测得的外形呈尖端状，如示意图所示。

如果具备裂缝尖端前面的塑性区结构的知识，我们就能写出一个关于表面参数 2ω 的简单方程式，表面参数也被称为**材料抵抗力(material resistance)**。总的消耗功等于拉伸银纹中的小纤维至它们断裂时的最大长度所消耗的能量。以前已经讨论过，小纤维通过吸收银纹表面的新鲜材料而伸长，此过程发生在恒定的拉伸应力下。因此，我们有

$$2\omega \approx \sigma_y \Delta z_b \tag{10.71}$$

这里的 σ_y 代表银纹表面的有效拉伸应力，而 Δz_b 表示达到断裂点的小纤维最大长度。此方程式导出了一个用来处理缓慢裂缝生长区的应力强度因子表达式。平稳的扩展意味着 G_I 和 2ω 相等，因此

$$K_I = EG_I = E\sigma_y \Delta z_b \tag{10.72}$$

有人也许会询问小纤维断裂的原因。理想情况下，对于一根宽度恒定的小纤维，通过吸收两端的新鲜材料，拉伸能无限地持续下去。然而实际情况是不同的，因为小纤维的直径并非真正的稳定，而是由于蠕变使之变窄。在远离裂缝尖端的地方，这是一个缓慢的过程。但是在邻近尖端的区域，它由于应力集中而加速进行。例如，如果一个障碍物阻止了材料进一步的供给，小纤维经常在银纹的表面处断裂，而不是在中间部分的某处断裂。通常，小纤维抵抗断裂的稳定性随摩尔质量的增加而增强，因为必要的链解缠结需要越来越多的时间，而且 σ_y 和 Δz_b 都趋向更大的值。因此样品的强度也随摩尔质量的增加而增大，如图 10.47 中的数据所示。它们是从各组分聚苯乙烯的测量中获得的。除断裂时的临界应力外，该图还包括观察到银纹的最低应力。与断裂应力相反，后者不依赖于 M，因为银纹的引发是一个局部事件，主要依赖相邻链序列之间的相互作用。

以式(10.72)为基础，我们能够理解在有限的裂缝生长速率范围内，释放的应变能与塑性形变中做功的能量消耗之间的平衡是怎样实现的。通过有速率依赖性的拉伸应力 σ_y，它随 $\dot{c}$ 而增大，以及有速率依赖性的 Δz_b，这种平衡就实现了。依据 $2\omega = \sigma_y \Delta z_b$ 随 $\dot{c}$ 而增加，在 G_I 或 K_I 任意增大之后，一个新的 G_I 平衡能够建立起来。当 2ω 不再具有足够的速率敏感性来补偿 G_I 的增大时，平稳的缓慢生长极限就达到了。然后生长不再平稳，裂缝以不受控制的方式扩展。

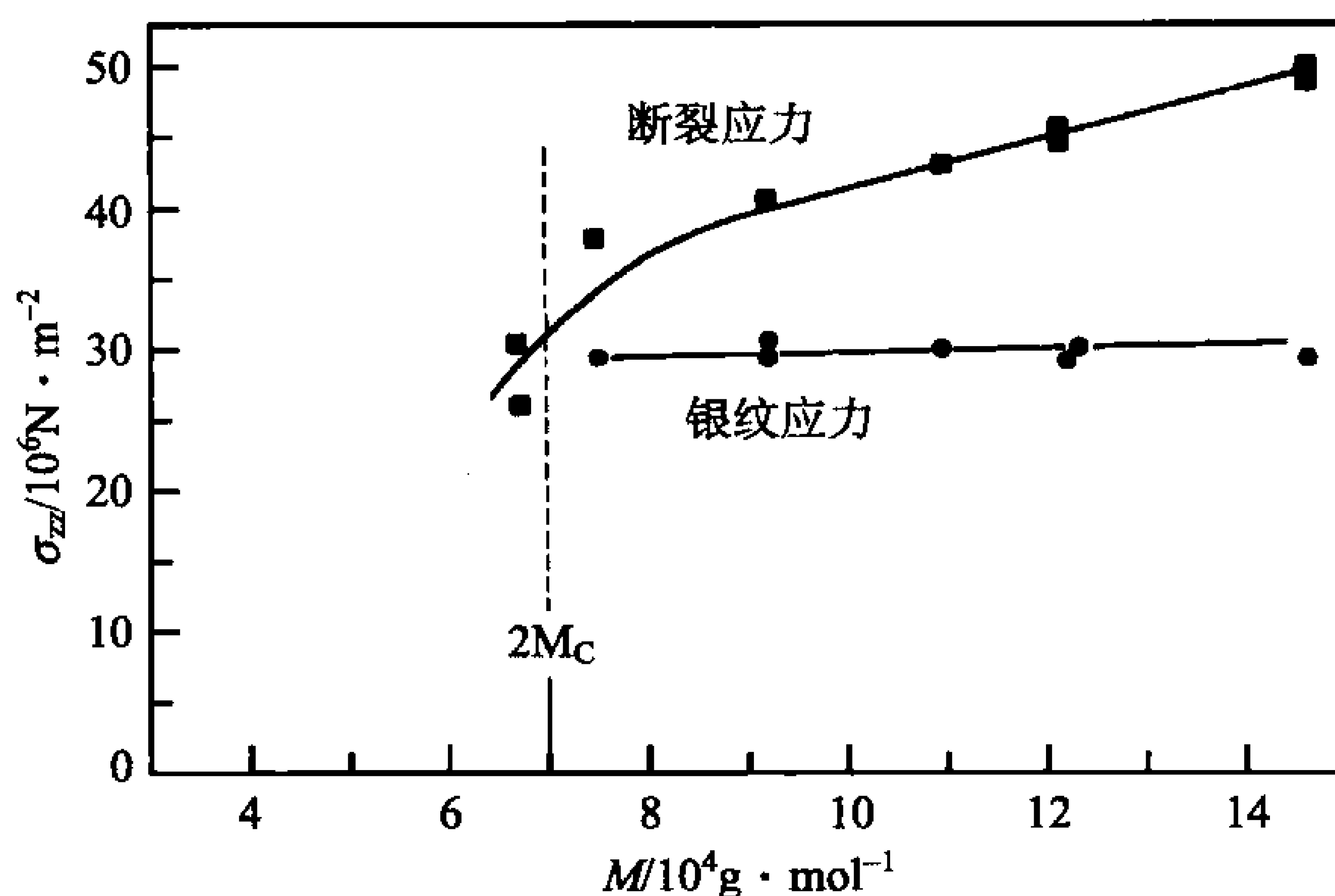


图 10.47　各组分聚苯乙烯经受的单轴应力。观察到银纹的最小应力和断裂应力都有摩尔质量依赖性。数据来自 Fellers 和 Kee[143]

我们以一段关于**环境效应**(**environmental effects**)的简短评论来结束最后一章。事实上,环境中的气体或液体对聚合物材料的银纹化和断裂有相当强烈的影响,因此在实验中不得不做适当的说明。活性剂的主要作用包括被吸收使材料膨胀,结果是产生增塑作用,也就是说,使 T_g 降低,吸收和降低表面能。两种作用都明显地促进了银纹的引发,因为空洞化过程以及链的活动性增强包括在其中。因为同样的原因,银纹生长也被促进。因为小纤维的负荷承载能力被降低,断裂的倾向也是如此。因此,扩散到聚合物中的活性剂的存在可能会极大地降低银纹化和断裂的势垒。在极端的情况下,当接触到吸收剂时,本体甚至可能自发地断裂,因为此时冻结的应变释放出来,从而产生内应力。显而易见,这些都是技术上的重要影响,因此它们不得不被认真地考虑,以保证材料在所有可能的环境条件下都是安全的。

进一步阅读

E. H. Andrews, P. E. Reed, J. G. Williams, C. B. Bucknall: Advances in Polymer Science Vol. 27 *Failure in Polymers*, Springer, 1978

H. H. Kausch: *Polymer Fracture*, Springer, 1978

H. H. Kausch (Ed.): Advances in Polymer Science Vol. 91/92 *Crazing in Polymers*, Springer, 1990

G. H. Michler: *Kunststoff-Mikromechanik*, Carl Hanser, 1992

I. M. Ward: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, 1971

附录A 散射实验

A.1 基 础

与通常分析凝聚态物质的结构一样，研究高分子体系的微观结构大多数都是利用散射实验。本附录的目的是为读者提供一个散射理论主要结论的总结，包括根据本书需要所选择的通用的和特殊的方程。

为了满足所研究的体系和达到期望的分辨率，可以采用不同的光源进行散射实验，如X射线、可见光以及中子源。图A.1给出了一般散射实验的示意图。一束波长为λ和强度为I_0的单色入射光在前进途中被样品散射，在距离样品为A位置处有一可改变方向的探测器(D)记录下强度为I的散射波。首先我们定义一个**散射矢量(scattering vector)$\boldsymbol{q}$**

$$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} \tag{A.1}$$

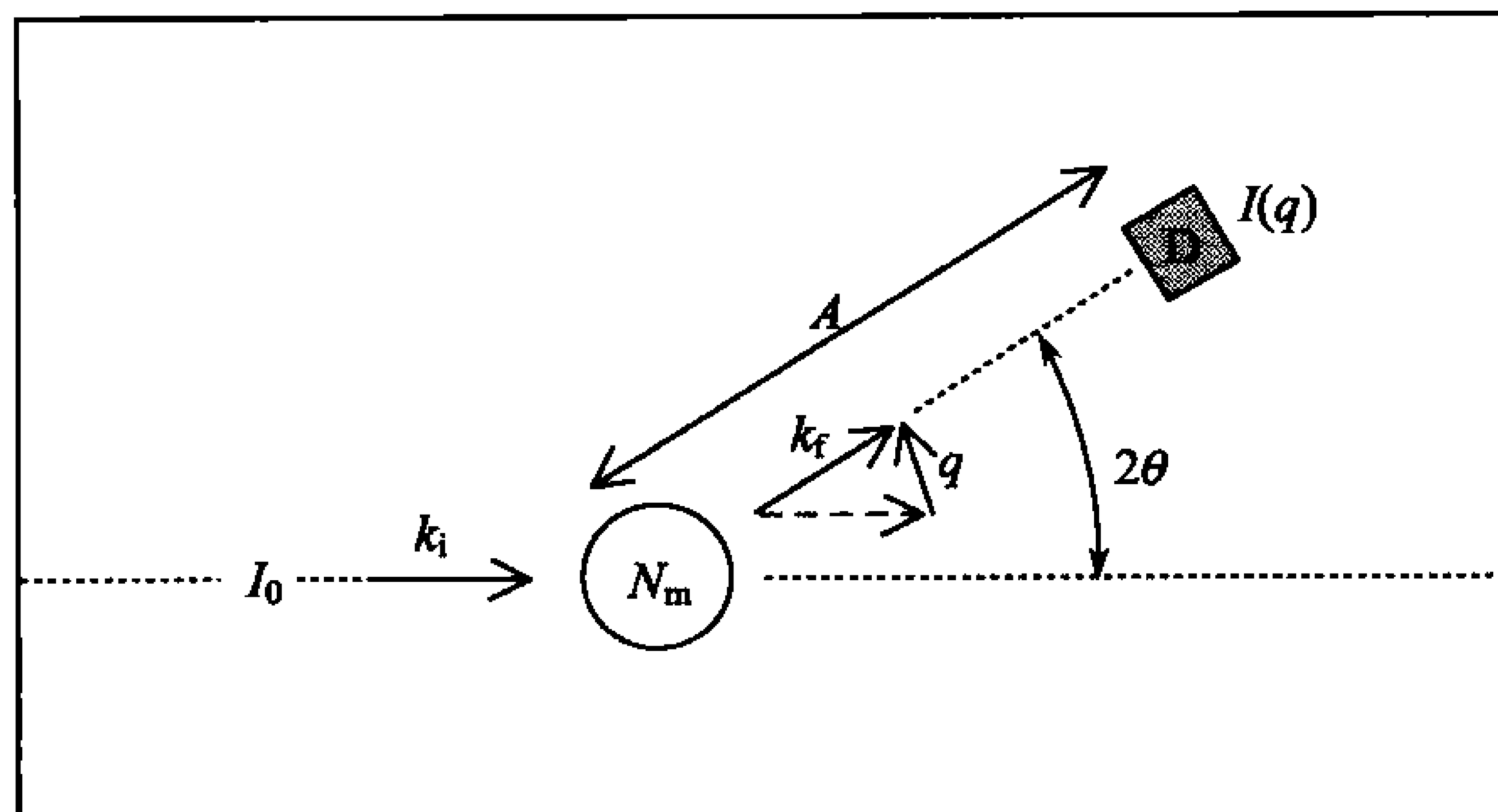
这里，$\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$和$\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$分别表示入射和散射的平面波的波矢。应用散射矢量的概念，散射实验的结果通常可以表达成**散射强度$I(\boldsymbol{q})$在$\boldsymbol{q}$空间中的分布(intensity distribution in $\boldsymbol{q}$-space)**。在绝大多数与高分子相关的散射实验中，射线的频率不会发生改变，所以我们可以得到

$$|\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}|\approx|\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}|=\frac{2\pi}{\lambda} \tag{A.2}$$

并且$|\boldsymbol{q}|$与**布拉格散射角(Bragg scattering angle)**ϑ_{B}相关

$$|\boldsymbol{q}|=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\vartheta_{\mathrm{B}} \tag{A.3}$$

式中，ϑ_{B}是$\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$与$\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$夹角的一半。



图A.1 通常散射实验示意图

A. 1. 1　基本方程

两个不同的函数可以用于表示约化形式的散射数据。第一个表示成 $\Sigma(\boldsymbol{q})$，是单位体积内的**微分散射截面(differential scattering cross-section per unit volume)**

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{v}\frac{I(\boldsymbol{q})A^2}{I_0} \tag{A.4}$$

在光散射实验中这个函数称做**瑞利比(Rayleigh ratio)**。因为体积的影响被消除了，$\Sigma(\boldsymbol{q})$ 只依赖于样品中粒子散射能力。这种散射能力随着应用的射线不同而不同。对 X 射线而言，散射强度与样品的电子密度有关；对光散射而言，它与折光指数有关；而对于中子散射则与散射长度密度相关。

这种对所应用射线的依赖性在第二个函数中被消除了。但是，第二个函数只能应用于一种类型的粒子所产生的散射。在高分子体系中，单体可以看成是这种粒子。对等同的粒子而言，散射性质可以由**相干方程(interference function)** $S(\boldsymbol{q})$，也叫做**散射函数(scattering function)**或**散射定理(scattering law)**描述。它的定义如下：

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{I(\boldsymbol{q})}{I_{\mathrm{m}}N_{\mathrm{m}}} \tag{A.5}$$

这里，N_{m} 代表样品中粒子/单体的总数；I_{m} 是在同等入射条件下的单个粒子产生的散射强度。相干函数表达的是实际的散射强度和如果样品中所有粒子的散射都不相干时所测得的散射强度比值。所以相干函数真正所表达的是相干效应。

$\Sigma(\boldsymbol{q})$ 和 $S(\boldsymbol{q})$ 是通过如下公式相关联的

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = \langle c_{\mathrm{m}}\rangle\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{m}}S(\boldsymbol{q}) \tag{A.6}$$

这里，$(\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega)_{\mathrm{m}}$ 表示单个粒子/单体的散射截面；$\langle c_{\mathrm{m}}\rangle$ 表示它们的平均密度

$$\langle c_{\mathrm{m}}\rangle = \frac{N_{\mathrm{m}}}{V} \tag{A.7}$$

散射图案通常是由样品中所有粒子的散射波的叠加和干涉产生的。如果我们把在探测器上记录到的单独的散射波的振幅用归一化的形式描述，也就是利用模为 1 和相位 φ_i 的复数，我们就可以得到总的散射振幅

$$C = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{m}}}\exp(\mathrm{i}\varphi_i) \tag{A.8}$$

所有的有关散射理论的教科书都会介绍的简单几何结构表明：相位 φ_i 由样品中粒子的位置 $\boldsymbol{r}_i$ 和散射矢量 $\boldsymbol{q}$ 决定，如式(A. 9)所示

$$\varphi_i = -\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_i \tag{A.9}$$

因此，一组位于 $\boldsymbol{r}_i$ 的粒子所产生的散射振幅可以写成依赖于 $\boldsymbol{q}$ 的函数

$$C(\boldsymbol{q}) = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{m}}} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_i) \tag{A.10}$$

散射强度正比于 C 的模的平方。因为测量需要一定的时间，通常我们能得到如式(A.11)所示的平均值

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{q}) \propto \langle | C(\boldsymbol{q}) |^2 \rangle \tag{A.11}$$

像所有物理体系的统计处理一样，式(A.11)中的尖括号表示一个整体的平均，包括样品的所有微观状态。对于各态遍历的体系而言，探测器所做的时间平均等同于理论上的整体空间的平均。

因为在定义相干函数公式(A.5)时已经考虑了单个散射波振幅的归一化，式(A.11)可以进一步完善为式(A.12)

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{\mathrm{m}}} \langle | C(\boldsymbol{q}) |^2 \rangle \tag{A.12}$$

这是一个具有普适性的基本方程。它可以作为导出其他形式的散射方程的起点。

我们的任务是计算上述散射振幅的平方的平均。直接应用式(A.10)我们可以得到第一个公式如下

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{\mathrm{m}}} \sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{m}}} \langle \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)] \rangle \tag{A.13}$$

我们可以引进一种连续描述粒子密度分布的函数 $c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ 来取代对所有粒子位置 $\boldsymbol{r}_i$ 的离散表示。首先我们用如下的相关的密度分布函数来表示单个微观状态的散射振幅。

$$C(\boldsymbol{q}) = \int_v \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r})(c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}) - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{A.14}$$

因为样品内密度(c_{m})不同的情况下散射才会发生，所以我们在这里减去平均值 $\langle c_{\mathrm{m}} \rangle$，将散射直接与样品密度涨落联系起来了。正如公式所表达 $C(\boldsymbol{q})$ 等于粒子密度涨落的傅里叶变换。将式(A.14)带入到式(A.12)中并且进行整体平均我们得到

$$S = \frac{1}{N_{\mathrm{m}}} \int_v \int_v \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'')] \langle [c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}') - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle][c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}'') - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle] \rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'' \tag{A.15}$$

对于所有宏观均匀的体系，也就是

$$\langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}')c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}'') \rangle = \langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'')c_{\mathrm{m}}(0) \rangle \tag{A.16}$$

这个公式简化为一个一重积分。将 $\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''$ 用 $\boldsymbol{r}$ 代替，我们得到

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\langle c_{\mathrm{m}} \rangle} \int_{v} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr}) \big(\langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}) c_{\mathrm{m}}(0) \rangle - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle^{2} \big) \mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r} \qquad \text{(A. 17)}$$

式(A. 17)表示 $S(\boldsymbol{q})$是粒子密度的空间相关函数的傅里叶变换。

如果体系的结构是用**成对分布函数(pair distribution function)** $g(\boldsymbol{r})$来描述的，我们可以得到基本散射方程的第三种形式。根据定义，

$$g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}$$

给出了在距离特定粒子为 $\boldsymbol{r}$ 处的体积为 $\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}$ 的空间中发现特定粒子本身和其他粒子的概率。成对分布函数由两部分组成

$$g(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r}) + g'(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(A. 18)}$$

这里 delta 函数给出粒子本身的贡献，而第二个部分 g' 给出其他粒子的贡献。对于近程有序的流体体系，成对分布函数在长程条件下的极限值等于平均密度：

$$g(|\boldsymbol{r}| \rightarrow \infty) \rightarrow \langle c_{\mathrm{m}} \rangle \qquad \text{(A. 19)}$$

直接根据定义，密度分布函数和成对分布函数通过式(A. 20)相关

$$\langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}) c_{\mathrm{m}}(0) \rangle = \langle c_{\mathrm{m}} \rangle g(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(A. 20)}$$

将式(A. 20)带入到式(A. 17)中我们得到

$$S(\boldsymbol{q}) = \int_{v} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr}) \big(g(\boldsymbol{r}) - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle \big) \mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r} \qquad \text{(A. 21)}$$

我们注意到散射函数再一次等于一个傅里叶变换，现在是成对分布函数的傅里叶变换。

从式(A. 21)可知，在大 $\boldsymbol{q}$ 时 S 具有渐进值。在极限情况下，当 $\boldsymbol{q}\rightarrow\infty$时，只有自相关的部分 $\delta(\boldsymbol{r})$剩了下来。我们得到

$$S(\boldsymbol{q} \rightarrow \infty) \rightarrow 1 \qquad \text{(A. 22)}$$

在 $\boldsymbol{q}$ 很大时，我们可以得出不同粒子散射的射线不存在相长或相消的干涉的结论，也就是粒子表现为不相干的散射点。

对于各向同性的体系有

$$g(\boldsymbol{r}) = g\big(r = |\boldsymbol{r}|\big) \qquad \text{(A. 23)}$$

散射函数也是各向同性的

$$S(\boldsymbol{q}) = S\big(q = |\boldsymbol{q}|\big) \qquad \text{(A. 24)}$$

$g(\boldsymbol{r})$和 $S(\boldsymbol{q})$之间的傅里叶关系也就具有以下形式

$$S(\boldsymbol{q}) = \int_{r=0}^{\infty} \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^{2} (g(r) - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle) \mathrm{d}r \qquad \text{(A. 25)}$$

我们已经阐明了三个等价的关系，公式(A. 13)、(A. 17)和(A. 21)，所有这些

公式都能用来处理散射数据。它们都表达了 $S(\boldsymbol{q})$与所描述体系统计意义上的微观结构的函数之间的傅里叶关系。为了强调这种明确的结构背景，虽然 $S(\boldsymbol{q})$首先被作为“散射函数”引进的，它又被称为**结构函数(structure function)**或**结构因子(structure factor)**。我们将自由地选择使用所有的这些名称。

A.1.2 时间分辨的散射实验

因为样品中的粒子是不断移动的，所以相关的散射图案随时间波动。这样的波动可以通过将散射振幅作为一个统计时间依赖的函数，$C(\boldsymbol{q},t)$，来包括在数据处理之中。到目前为止，我们已经处理了**静态散射实验(static scattering experiments)**的情况，这里波动没有被记录下来，探测器只提供散射强度的平均值。利用中子和光也可以开展与记录时间相关的波动的散射实验。这些时间分辨的散射实验可以提供样品内部动力学的信息，从而极大地拓展了散射实验提供的信息量。

这里我们给出纯粹经典处理的主要结论的一个总结。这些结果适用于**准弹性散射实验(quasielastic scattering experiments)**，也就是说，实验中中子或光子与样品之间的能量交换与散射粒子的内能及样品中粒子的热能 kT 相比很小。在研究高分子体系的松弛过程时，这些条件通常是满足的。

如果样品中的粒子是活动的，利用连续的描述，它们的位置或者密度分布就是时间的函数，$\boldsymbol{r}_i(t)$或 $c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r},t)$。相应的，散射振幅 C 也会波动。我们可以写成

$$C(\boldsymbol{q},t) = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{m}}} \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_i(t)] \tag{A.26}$$

或

$$C(\boldsymbol{q},t) = \int_v \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r})[c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r},t) - \langle c_{\mathrm{m}}\rangle]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{A.27}$$

有一些技术可以提供这些时间依赖的波动的统计分析。这样分析的主要结果是确定散射振幅的**时间相关函数(time correlation function)**，它是这样定义的

$$S(\boldsymbol{q},t) = \frac{1}{N_{\mathrm{m}}}\langle C(\boldsymbol{q},t'+t)C^*(\boldsymbol{q},t')\rangle \tag{A.28}$$

这里选择的公式与前面接触到的式(A.12)是相关联的，并扩展了它的时间依赖性。$S(\boldsymbol{q},t)$表达了在两个相隔为 t 的时间测得的散射振幅在时间上的关联。热力学平衡态的稳定特征意味着上式右边是不依赖于 t' 的。在**动态光散射实验(dynamic light scattering experiments)**中，$S(\boldsymbol{q},t)$的测定是依靠光子相关技术来实现的。在**动态中子散射实验(dynamic neutron scattering experiments)**中，自旋-回声实验(spin-echo measurements)可以用来得到相关函数。

$S(\boldsymbol{q},t)$被称为**中间散射函数(intermediate scattering function)**或**中间散射定理(intermediate scattering law)**，它在动态散射实验的分析中起着中心作用。这一

重要性是由于 $S(\boldsymbol{q},t)$ 与系统的平衡动力学以一种很确定的方式相关。把式(A.26)或式(A.27)描述的时间相关的散射振幅代入到式(A.28)中，我们就可以直接建立起这种关系。结果就是

$$S(\boldsymbol{q},t)=\frac{1}{N_{\mathrm{m}}}\sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{m}}}\langle\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i(t)-\boldsymbol{r}_j(0))]\rangle \tag{A.29}$$

和

$$S(\boldsymbol{q},t)=\frac{1}{N_{\mathrm{m}}}\int_v\int_v\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'')](\langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}',t)c_m(\boldsymbol{r}'',0)\rangle-\langle c_{\mathrm{m}}\rangle^2)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'' \tag{A.30}$$

对于宏观均一的体系，后一个方程约化为

$$S(\boldsymbol{q},t)=\frac{1}{\langle c_{\mathrm{m}}\rangle}\int_v\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr})(\langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r},t)c_{\mathrm{m}}(0,0)\rangle-\langle c_{\mathrm{m}}\rangle^2)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{A.31}$$

在讨论样品结构时，我们应用了成对分布函数 $g(\boldsymbol{r})$。通过引入时间依赖性的成对**分布函数(time dependent pair distribution function)** $g(\boldsymbol{r},t)$，这一概念可以用来涵盖动力学过程。按照定义，乘积

$$g(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

描述了在零时刻对于一个给定的粒子而言，同一个粒子或其他粒子在 t 时刻在距离为 $\boldsymbol{r}$ 的体积元 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 被发现的概率。正如静态方程(A.18)中的情况，我们发现两个贡献：

$$g(\boldsymbol{r},t)=\hat{g}(\boldsymbol{r},t)+g'(\boldsymbol{r},t) \tag{A.32}$$

第一个部分 $\hat{g}$ 描述了一个粒子在 t 时间内移动为 $\boldsymbol{r}$ 的概率；第二个部分 g' 给描述了其他粒子的贡献。

我们可以直接从定义得出，$g(\boldsymbol{r},t)$ 正比于空间和时间依赖性的密度相关函数

$$\langle c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r},t)c_{\mathrm{m}}(0,0)\rangle=\langle c_{\mathrm{m}}\rangle g(\boldsymbol{r},t) \tag{A.33}$$

从而，公式(A.31)等价于

$$S(\boldsymbol{q},t)=\int_v\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr})(g(\boldsymbol{r},t)-\langle c_{\mathrm{m}}\rangle)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{A.34}$$

公式(A.34)是公式(A.21)的普遍形式。

除了测量散射振幅的时间相关函数，我们也可以利用单色器测量谱密度。正如 Wiener-Chinchin 理论所说，一个波动量的谱密度和它的时间相关函数是通过傅里叶变换相关联的。在现在的情况下，我们有

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=\int_{t=-\infty}^{\infty}\exp(\mathrm{i}\omega t)S(\boldsymbol{q},t)\mathrm{d}t \tag{A.35}$$

及反变换

$$S(\boldsymbol{q},t)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{\omega=-\infty}^{\infty}\exp(-\mathrm{i}\omega t)S(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{d}\omega \tag{A. 36}$$

$S(\boldsymbol{q},\omega)$被称为**动态散射定理(dynamic scattering law)**，或者当强调结构背景时，被称为**动态结构因子(dynamic structure factor)**。利用式(A. 34)我们得到

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=\int\limits_{v}\int\limits_{t=-\infty}^{\infty}\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{qr}-\omega t)](g(\boldsymbol{r},t)-\langle c_{\mathrm{m}}\rangle)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}t \tag{A. 37}$$

我们可以看到，变换散射矢量与频率的动态散射实验产生了时间依赖的成对分布函数的傅里叶分析。

通常，实验可以给出单位体积的偏微分截面

$$\Sigma(\boldsymbol{q},\omega)=\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega} \tag{A. 38}$$

它与动态散射定理通过式(A. 39)相关联

$$\Sigma(\boldsymbol{q},\omega)=\langle c_{\mathrm{m}}\rangle\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{m}}S(\boldsymbol{q},\omega) \tag{A. 39}$$

与式(A. 6)相似。

最后，我们用公式表示静态与动态散射函数的关系。根据定义，静态散射定理和零点时的动态散射定理一致

$$S(\boldsymbol{q})=S(\boldsymbol{q},t=0) \tag{A. 40}$$

利用式(A. 36)，我们可以引入$S(\boldsymbol{q},\omega)$并得到

$$S(\boldsymbol{q})=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{\omega=-\infty}^{\infty}S(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{d}\omega \tag{A. 41}$$

对于微分截面，我们相应地发现

$$\Sigma(\boldsymbol{q})=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{\omega=-\infty}^{\infty}\Sigma(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{d}\omega \tag{A. 42}$$

A. 2 可见光、X射线和中子散射实验中的绝对强度

在高分子溶液的标准光散射实验中，由于确定相对分子质量的需要，通常必须测量绝对散射强度。对多组分和多相高分子体系的X射线和中子衍射实验而言，绝对强度的测量也可以提供更多的信息。下面我们给出将要涉及的公式。

对于绝对散射强度的完全推导我们需要知道每个单体的微分截面，因为它包含在式(A. 6)中。我们首先处理高分子稀溶液的光散射实验。这里我们感兴趣的

量是溶解的单体的有效微分截面。很明显，它一定和溶质与溶剂间的极化率之差有关，因为相同的极化率将不会产生散射。因为稀溶液像气体一样散射光，我们可以应用瑞利散射方程，只是需要将气体原子的极化率替换成溶质与溶剂分子的极化率之差，记为 $\delta\beta$：

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = \frac{\pi^2\delta\beta^2}{\varepsilon_0^2\lambda_0^4} \tag{A. 43}$$

更准确地讲，$\delta\beta$ 表示单体的极化率与占据相同体积的所有溶剂分子的总极化率之差。λ_0 表示光在真空中的波长。如果入射光和散射光都沿着垂直于散射面的方向偏振，式(A. 43)对各向同性的粒子的散射是有效的。

对于稀溶液体系而言，$\delta\beta$ 与溶液的折射率 n 和纯溶剂的折射率 n_s 之间的差值有下面的关系

$$c_m\delta\beta = \varepsilon_0(n^2 - n_s^2) \tag{A. 44}$$

我们将这一关系应用到式(A. 43)中可以得到

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4}\frac{(n^2 - n_s^2)^2}{c_m^2} \tag{A. 45}$$

应用下面的近似

$$n^2 - n_s^2 \approx \frac{dn^2}{dc_m}c_m = 2n_s\frac{dn}{dc_m}c_m \tag{A. 46}$$

我们得到

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda_0^4}\left(\frac{dn}{dc_m}\right)^2 \tag{A. 47}$$

根据式(A. 6)，瑞利比为

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda_0^4}c_m\left(\frac{dn}{dc_m}\right)^2 S(\boldsymbol{q}) \tag{A. 48}$$

利用式(A. 49)将单体的数密度 c_m 替换成它们的质量浓度 c_w

$$c_m = c_w N_L / M_m \tag{A. 49}$$

最后，我们得到

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = K_l M_m c_w S(\boldsymbol{q}) \tag{A. 50}$$

其中 K_l 是光的反差因子(contrast factor for light)，由式(A. 51)给出

$$K_l = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda_0^4 N_L}\left(\frac{dn}{dc_w}\right)^2 \tag{A. 51}$$

光散射实验通常是以这一公式为基础的。

下面，我们给出 X 射线散射相应的关系式。在对高分子研究来讲具有特殊意义的小角范围内，有效的单体微分截面是

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = r_e^2(\Delta z)^2 \tag{A.52}$$

这里 $\boldsymbol{r}_e$ 表示电子的经典半径

$$r_e = 2.81 \times 10^{-15}\,\mathrm{m} \tag{A.53}$$

Δz 同样描述单体和取代的溶剂分子之间的反差，现在是总电子数之差。Δz 可以从各单一组分的电子密度、单体单元的电子密度 $c_{e,m}$ 和溶剂的电子密度 $c_{e,s}$ 算出。我们可以写成

$$(\Delta z)^2 = (c_{e,m} - c_{e,s})^2 V_m^2 \tag{A.54}$$

（V_m 代表单体的体积）。如果我们将式(A.52)和式(A.54)引进到式(A.6)并且利用式(A.49)将 c_m 替换成 c_w，我们得到一个类似式(A.50)的结果，

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = K_X M_m c_w S(\boldsymbol{q}) \tag{A.55}$$

现在将反差因子 K_x 联系到 X 射线散射得出

$$K_x = r_e^2(c_{e,m} - c_{e,s})^2 V_m^2 \frac{N_L}{M_m^2} \tag{A.56}$$

为了研究涉及像高分子共混和部分结晶高分子这样的多组分和多相体系的 X 射线散射实验，散射方程的第四种形式通常更加适用。我们首先来看一下一个粒子包含有 z_m 个电子的单组分体系，它对应的微分截面为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = z_m^2 r_e^2 \tag{A.57}$$

我们现在引进随空间位置变化的电子密度函数 $c_e(\boldsymbol{r})$。它由式(A.58)给出

$$z_m c_m(\boldsymbol{r}) = c_e(\boldsymbol{r}) \tag{A.58}$$

将式(A.17)中的 $c_m(\boldsymbol{r})$ 用 $c_e(\boldsymbol{r})$ 代替并且应用式(A.6)我们得到

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = r_e^2 \int_v \exp(-i\boldsymbol{qr})(\langle c_e(r)c_e(0)\rangle - \langle c_e\rangle^2)\,d^3\boldsymbol{r} \tag{A.59}$$

式(A.59)具有普适性，不仅对单组分体系适用而且对 X 射线散射实验普遍适用。它描述 Σ 是空间依赖的电子密度相关函数的傅里叶变换。当与式(A.6)一起使用时，式(A.59)与式(A.13)、(A.17)及(A.21)等价。

最后我们转到中子散射实验并且直接写下相应的公式。单体或溶剂分子的散射截面是其内部各个组成原子的**散射长度(scattering length)**b_i 之和的平方。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = \left(\sum_i b_i\right)^2 \tag{A.60}$$

很显然稀溶液的中子散射实验同样可以用与式(A.50)和式(A.55)相同的形式来描述：

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = K_n M_m c_w S(\boldsymbol{q}) \tag{A.61}$$

现在我们必须应用中子散射的反差因子，记为 K_n，它由式(A.62)给出

$$K_n = \left(\sum_i b_i - \sum_j b_j\right)^2 \frac{N_L}{M_m^2} \tag{A.62}$$

式(A.62)右边有两个加和。第一个对 i 求和指的是单体，第二个对 j 求和表示替代的溶剂分子的总散射长度。很明显，对中子散射而言，与光子的散射相似，单体与溶剂分子之间的散射能力之差决定了绝对散射强度。

我们也可以导出与X射线散射的式(A.59)类似的中子散射的普适公式。这可以通过利用**散射长度密度(scattering length density)**c_n 替换乘积 $r_e c_e$ 来实现，结果是

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = \int_v \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr})(\langle c_n(\boldsymbol{r})c_n(0)\rangle - \langle c_n\rangle^2)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{A.63}$$

所有这些公式都关心中子散射中的相干过程，因为它们都表示了干涉的过程。这只能当从不同粒子散射出来的波之间具有确定的相位关系时才能发生。实际上，在中子散射实验中，我们面对一个障碍，那就是额外的非相干散射过程的贡献总是存在。后者发生在不同粒子之间没有明确的相位关系时。尽管这第二部分不包含任何结构信息，它也是很重要的，因为在准弹性散射实验中它可以被用来研究单个粒子的运动。全面地处理和实验显示我们可以测量一个只与非相干部分关联的中间的散射定理，它直接与一个运动粒子的**自相关函数(self-correlation function)**傅里叶变换有关，在式(A.32)中表示为 $\hat{g}(\boldsymbol{r},t)$。很明显，这一关系具有以下形式

$$S^{\mathrm{inc}}(\boldsymbol{q},t) = \int_v \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{qr})[\hat{g}(\boldsymbol{r},t) - \hat{g}(\boldsymbol{r},t\to\infty)]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{A.64}$$

中子散射实验中相关和非相关过程的相对比重在不同原子之间变化很大。例如对氢原子而言，非相关散射是主要的，因此有机材料的动态中子散射实验经常集中在单个粒子的动力学上。相反，对氘而言，相关散射是主要的，它为我们研究结构和协同的动力学过程提供了途径。

A.3 小角散射性质

A.3.1 Guinier 定理

对稀胶粒体系包括高分子溶液，小角度的散射实验可以用来测定胶体粒子或高分子的相对分子质量和尺寸。原因可以解释如下。

回溯到式(A.13)，我们考虑一个稀释的高分子系统，如胶体体系中每个粒子含有 N 个单体的情况。对于样品中含有的 N_p 个胶体粒子，我们有

$$N_m = NN_p \tag{A.65}$$

对稀释的体系，我们忽略所有不同粒子之间的干涉效应。式(A. 13)就可以写成

$$S(\boldsymbol{q})=\frac{1}{N_{\mathrm{m}}}\sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{m}}}\langle\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)]\rangle=\frac{1}{N_{\mathrm{p}}N}N_{\mathrm{p}}\sum_{i,j=1}^{N}\langle\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)]\rangle \tag{A. 66}$$

在接近原点的低角度范围内，我们可以应用级数展开到二级，得到

$$S(\boldsymbol{q})\approx\frac{1}{N}\sum_{i,j=1}^{N}\langle 1-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)+\frac{1}{2}[\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)]^2\rangle \tag{A. 67}$$

对各向同性的体系而言，线性项为零，平方项变为

$$\langle[\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)]^2\rangle=\frac{1}{3}q^2\langle|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^2\rangle \tag{A. 68}$$

这导致

$$S(\boldsymbol{q})\approx\frac{1}{N}\left(N^2-\frac{q^2}{6}\sum_{i,j=1}^{N}|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^2\right) \tag{A. 69}$$

如果我们引进**回转半径(radius of gyration)**，定义为

$$R_g^2=\frac{1}{2N^2}\sum_{i,j=1}^{N}|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^2 \tag{A. 70}$$

我们可以得到在低 $\boldsymbol{q}$ 极限时的结构因子的表达式：

$$S(\boldsymbol{q})\approx N\left(1-\frac{q^2R_g^2}{3}+\cdots\right) \tag{A. 71}$$

这个方程，通常被称作 **Guinier 定理(Guinier's law)**，低角度范围的测量可以用来测定用 R_g 表征的胶体粒子的尺寸和用 N 表征的质量。

R_g 的一个等价的也许更广为熟知的定义是

$$R_g=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_c|^2\rangle \tag{A. 72}$$

这里 $\boldsymbol{r}_c$ 表示胶体粒子的重心，由式(A. 73)给出

$$\boldsymbol{r}_c=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i \tag{A. 73}$$

等价性由式(A. 74)给出

$$\begin{aligned}\sum_{i,j=1}^{N}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2&=\sum_{i,j=1}^{N}[(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_c)-(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_c)]^2\\&=N\left(\sum_{i}^{N}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_c)^2+\sum_{j}^{N}(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_c)^2\right)\\&\quad-2\sum_{i}^{N}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_c)\sum_{j}^{N}(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_c)\end{aligned}$$

$$= 2N\sum_{i}^{N}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_c)^2 \tag{A.74}$$

这里考虑到

$$\sum_{i}^{N}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_c) = 0 \tag{A.75}$$

A.3.2　前向散射

前向方向的结构因子 $S(\boldsymbol{q}\rightarrow 0)$的极限值通过一个普遍的关系式与给定体积 V 内的粒子数目的涨落联系起来。并且基于热力学，它与样品的等温压缩性有关。

这个关系可以直接通过应用式(A.15)得到：

$$S(\boldsymbol{q}\rightarrow 0) = \frac{1}{\langle N_m\rangle}\left\langle\left(\int_v (c_m(\boldsymbol{r}) - \langle c_m\rangle)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\right)^2\right\rangle = \frac{1}{\langle N_m\rangle}\langle(N_m - \langle N_m\rangle)^2\rangle \tag{A.76}$$

比值

$$\frac{\langle(N_m - \langle N_m\rangle)^2\rangle}{\langle N_m\rangle} = \frac{\langle N_m^2\rangle - \langle N_m\rangle^2}{\langle N_m\rangle} \tag{A.77}$$

与所选择的体积无关。这是必然的，因为公式的左侧，也就是 $S(\boldsymbol{q})$不依赖于 V，并且这也符合统计热力学对涨落的处理。涨落理论将粒子数量的涨落与等温压缩性联系起来

$$k_T = \left(\frac{\partial\langle c_m\rangle}{\partial p}\right)_T \tag{A.78}$$

式(A.78)利用了

$$\frac{\langle N_m^2\rangle - \langle N_m\rangle^2}{\langle N_m\rangle} = kT\kappa_T \tag{A.79}$$

结合式(A.76)和式(A.79)得到

$$S(\boldsymbol{q}\rightarrow 0) = kT\kappa_T \tag{A.80}$$

式(A.80)适用于所有单组分体系，与体系的有序状态无关，体系可以处于气态、液态或结晶态。

一个与式(A.80)完全等价的公式可以用来研究高分子溶液。溶液的结构因子在 $\boldsymbol{q}\rightarrow 0$ 的极限值由式(A.81)给出

$$S(\boldsymbol{q}\rightarrow 0) = kT\kappa_{osm} \tag{A.81}$$

式(A.81)来自于将式(A.80)中的 κ_T 用下面的渗透压可压缩率替换

$$\kappa_{osm} = \left(\frac{\partial\langle c_m\rangle}{\partial \Pi}\right)_T \tag{A.82}$$

Π 表示渗透压，$\langle c_m \rangle$ 给出溶液中单体的平均密度。涨落理论验证了上面的替换，对于固定体积的溶液中的胶体粒子数的涨落，我们可以推导出一个与式(A.79)等价的公式，只是将 κ_T 替换成 κ_{osm}。

A.4 特殊高分子体系

A.4.1 二元共混体系和嵌段高分子

散射实验在分析高分子共混物和嵌段共聚物方面起着突出的作用。通过与理论散射函数的比较，均匀液态的散射曲线可以被量化。在这一节，我们应用涨落与响应函数的普遍的关系推导理论函数。

在 4.3 节中讨论共混高分子浓度涨落时我们得到了式(4.74)对应于形成 A 链的浓度波相关联的吉布斯自由能的增加。它表明一个波矢为 $\boldsymbol{k}$、振幅为 ϕ_k 的波的激发导致如式(A.83)所示的平方形式的能量增加 δg

$$\delta g = \frac{1}{2} a_k \mid \phi_k \mid^2 \tag{A.83}$$

虽然式(4.74)包含一个基于高分子共混物的 Flory-Huggins 理论的 a_k 的表达式，从更普遍的观点来看，a_k 可以被认为是表示普遍的模。式(A.83)也可以用式(A.84)表示

$$\delta g = \frac{1}{2} \psi_k \phi_k^* \tag{A.84}$$

这里引进了

$$\psi_k = a_k \phi_k \tag{A.85}$$

它是一个与 ϕ_k 能量共轭的场。ψ_k 和 ϕ_k 之间的线性关系也可以表示为

$$\phi_k = \alpha_k \psi_k \tag{A.86}$$

上面应用了响应系数 α_k。α_k 是 a_k 的倒数，

$$\alpha_k = \frac{1}{a_k} \tag{A.87}$$

应用玻尔兹曼统计可以得到热平衡时 ϕ_k 的均方涨落。概率分布为

$$p(\phi)_k \propto \exp\left(-\frac{a_k \mid \phi_k \mid^2}{2kT}\right) \tag{A.88}$$

它可以导出

$$\langle \mid \phi_k \mid^2 \rangle = \frac{kT}{a_k} = kT\alpha_k \tag{A.89}$$

涨落 $\langle |\phi_k|^2 \rangle$ 出现在测定 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}$ 处散射强度的散射实验中。在 4.3 节我们应用

了一个格子模型并且引入了每个格子的散射函数 $S_c(\boldsymbol{q})$[式(4.79)]。在这一节最后给出的独立的计算将表明 $S_c(\boldsymbol{q})$和$\langle|\phi_{k=q}|^2\rangle$通过式(A.90)联系起来

$$V_c S_c(\boldsymbol{q}) = \langle|\phi_{k=q}|^2\rangle \tag{A.90}$$

(V_c 表示格子的体积)。应用这一方程,我们发现散射函数 $S_c(\boldsymbol{q})$和响应系数 α_k 有以下关系:

$$V_c S_c(\boldsymbol{q}) = kT\alpha_{k=q} \tag{A.91}$$

这是一个很重要的结果。它表明计算共混的高分子链的结构因子等效于计算响应函数。De Gennes 第一个在高分子理论中应用了这一等效性。这个过程通常被称为**无规相近似(random phase approximation)**,简写为 RPA,这个称法由 Bohm、Pines 和 Nozieres 在一个有关金属中的电子特性的工作首次使用。式(A.91)可以双向使用。如果响应系数是已知的,散射函数可以被计算出来;反之如果结构因子是已知的,它可以被用来推算响应系数。下面,这两个方法将被结合起来。

我们首先考察一个 A 链和 B 链的无热混合物的散射函数,假设混合物是致密堆积和不可压缩的。在这样的条件下,可以选择 A 或 B 的单体作为产生散射的代表性粒子,我们选择 A 的单体。

我们通过计算与一个波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的浓度波的激发相关的响应系数来处理这一问题。设想这一激发是由于专门与 A 链作用的正弦变化的势能场引起的。如果这个势能的强度是 ψ_k,响应可以描述成下式

$$\phi_k = \alpha_k^0 \psi_k \tag{A.92}$$

虽然这个场只与 A 链直接作用,但是我们将看到存在更多的有助于 α_k^0 的效应。α_k^0 表示一个**集团响应系数(collective response coefficient)**。上标的"0"表示我们在这里处理一个 $\chi=0$ 的无热的体系。

由于系统的不可压缩性,振幅为 ϕ_k 的 A 链的浓度波的激发必须与一个 B 链的浓度波激发相对应。后者具有一个相反方向的振幅

$$\phi_k^B = -\phi_k^A = -\phi_k \tag{A.93}$$

形式上,被诱导的 B 的位移可以看成是一个第二势场,即一个振幅为 $\hat{\psi}_k$ 的**内场(internal field)**作用的结果。这个内场是为了要满足恒定的总单体密度而产生的,它无法区分 A 和 B 的单体而必须等同地作用到两者上。外部的势场 ψ_k 和诱导的内场 $\hat{\psi}_k$ 共同产生下述响应:

$$\phi_k = \alpha_k^{AA}(\psi_k + \hat{\psi}_k) \tag{A.94}$$

$$\phi_k^B = -\phi_k = \alpha_k^{BB}\hat{\psi}_k \tag{A.95}$$

A 链与外势场和诱导的内场相互作用,而 B 链只与内场相互作用。这里我们进一步引进了两个响应系数,α_k^{AA} 和 α_k^{BB}。根据公式,它们分别代表 A 和 B 链的响应系

数，表示两种链怎样对与它们作用的场作出响应。因为所有能保证恒定的总密度的多链效应包含在 $\hat{\psi}_k$ 中，所以 α_k^{AA} 和 α_k^{BB} 代表真正的单链响应系数。这一事实很重要，因为现在我们必须考虑不相互作用的单链的响应，答案就变得简单了。由于熔体中的链是理想链，所以我们必须了解有关高斯链的响应系数。这些实际上是已知的，因为响应系数与结构因子成正比，并且理想链的结构因子由德拜公式给出[式(2.61)]。分别对 A 和 B 链应用德拜公式我们得到 α_k^{AA} 和 α_k^{BB}。

为了计算 $S_c(\boldsymbol{q})$，我们必须计算集团响应系数 α_k^0。首先我们消掉诱导场 $\hat{\psi}_k$。将式(A.94)和式(A.95)相加我们得到

$$\hat{\psi}_k = -\frac{\alpha_k^{AA}}{\alpha_k^{AA}+\alpha_k^{BB}}\psi_k \tag{A.96}$$

将式(A.96)代入到式(A.94)得到

$$\phi_k = \frac{\alpha_k^{AA}\alpha_k^{BB}}{\alpha_k^{AA}+\alpha_k^{BB}}\psi_k \tag{A.97}$$

比较式(A.97)和式(A.92)得到

$$\frac{1}{\alpha_k^0} = \frac{1}{\alpha_k^{AA}} + \frac{1}{\alpha_k^{BB}} \tag{A.98}$$

根据已知的单链响应系数 α_k^{AA} 和 α_k^{BB}，我们因此得到了集团响应系数 α_k^0 的明确的表达式。这样我们实际上已经解决了第一个问题。

下面，我们转到一个非无热的共混物。根据 Flory-Huggins 处理的精神引入的 χ 参数可以说明相似链与不相似链之间的相互作用的差别。这是通过把式(A.92)改写成式(A.99)实现的

$$\phi_k = \alpha_k^0(\psi_k + \chi'\phi_k) \tag{A.99}$$

其中

$$\chi' = \frac{2\chi kT}{v_c} \tag{A.100}$$

另一方面，我们将仍用理想链的响应系数表示单链的响应，且假设这依然是一个很好的近似。式(A.99)背后的含义是明显的，因为它对应着两个有序的步骤。如果一个外势场 ψ_k 引发一个浓度波，这个波接着会产生一个分子场 $\chi'\phi_k$，当 $\chi'>0$ 时它将增强外势场而在 $\chi'<0$ 时减弱外势场。式(A.99)在形式上与著名的铁磁物质的平均场方程一样，在那里磁化强度 M 诱导的 Weiss 场 λM 增强初始的磁场 H：

$$M = \alpha_H(H+\lambda M) \tag{A.101}$$

(α_H 是磁化率)。式(A.99)给出

$$\phi_k = \frac{\alpha_k^0}{1-\chi'\alpha_k^0}\psi_k \tag{A.102}$$

因此

$$\alpha_k = \frac{\phi_k}{\psi_k} = \frac{\alpha_k^0}{1-\chi'\alpha_k^0} \tag{A.103}$$

两边取倒数有

$$\frac{1}{\alpha_k} = \frac{1}{\alpha_k^0} - \chi' \tag{A.104}$$

式(A.104)将一个无热的高分子共混物的集团响应系数 α_k^0 和一个具有非零的 χ 参数的共混物的集团响应系数联系在一起。

我们现在可以联合式(A.98)、(A.100)和(A.104)得到 RPA 处理的最终结果,它具有下面的形式

$$\frac{1}{\alpha_k} = \frac{1}{\alpha_k^{AA}} + \frac{1}{\alpha_k^{BB}} - \frac{2\chi kT}{v_c} \tag{A.105}$$

在 RPA 框架下成功处理的第二类体系是嵌段共聚物。在一开始我们就注意到我们只需讨论无热的情况,因为这样非零的 χ 参数的影响就可以用与高分子共混物相同的方法处理。均相的嵌段共聚物熔体的响应公式可以被直接地推导出来,写成

$$\phi_k = \alpha_k^{AA}(\psi_k + \hat{\psi}_k) + \alpha_k^{AB}\hat{\psi}_k \tag{A.106}$$

$$\phi_k^B = -\phi_k = \alpha_k^{BA}(\psi_k + \hat{\psi}_k) + \alpha_k^{BB}\hat{\psi}_k \tag{A.107}$$

就像在高分子共混物中一样,不可压缩性是通过引进内场 $\hat{\psi}_k$ 来描述。嵌段共聚物体系中新的特征是具有两个新的系数 Ψ_k^{AB} 和 ψ_k^{BA}。它们描述交叉响应,包括 A 链对加在 B 链上的力的反应,反之亦然。很显然,交叉响应是由 A 与 B 链间的化学键联产生的。正是这种键联使得嵌段高分子不同于二元共混体系,并且它改变了响应条件。

这两个关联的方程是可解的。首先注意假定的不可压缩性使得 ψ 和 $\hat{\psi}_k$ 之比是固定的

$$0 = \psi_k(\alpha_k^{AA} + \alpha_k^{BA}) + \hat{\psi}_k(\alpha_k^{AB} + \alpha_k^{BA} + \alpha_k^{AA} + \alpha_k^{BB}) \tag{A.108}$$

$\hat{\psi}_k$ 可以从式(A.106)和式(A.108)中消掉。我们因此可以得到 A 段的集团响应系数:

$$\alpha_k^0 = \frac{\phi_k^A}{\psi_k} = \frac{\alpha_k^{AA}\alpha_k^{BB} - \alpha_k^{AB}\alpha_k^{BA}}{\alpha_k^{AB} + \alpha_k^{BA} + \alpha_k^{AA} + \alpha_k^{BB}} \tag{A.109}$$

式(A.109)表示无热嵌段共聚物的 RPA 结果。非零的 χ 参数的影响可以像上面

的式(A. 104)那样来表示如下

$$\frac{1}{\alpha_k}=\frac{1}{\alpha_k^0}-\frac{2\chi kT}{v_c} \tag{A. 110}$$

α_k^0 现在由式(A. 109)给出。

为了得到高分子共混物和嵌段共聚物的散射函数的完整表达式，我们必须用相应的散射定理代替协同的和单链的响应系数。响应系数和散射函数通过式(A. 91)相关联。单链 AA 和 BB 响应系数因此由相应的德拜散射函数给出：

$$\frac{kT}{v_c}\alpha_{k=q}^{AA}=\phi N_A S_D(R_A q) \tag{A. 111}$$

$$\frac{kT}{v_c}\alpha_{k=q}^{BB}=(1-\phi)N_B S_D(R_B q) \tag{A. 112}$$

N_A、N_B 和 R_A、R_B 是两种高分子的聚合度和均方末端距。系数 ϕ 和$(1-\phi)$是为了考虑相应的链在共混物或嵌段共聚物中的稀释。

我们仍然需要一个描述交叉响应系数的表达式。德拜结构函数 $S_D(R_A q)$和 $S_D(R_B q)$是 A 和 B 单体在它们各自链段中的成对分布函数 $g_{AA}(\boldsymbol{r})$和 $g_{BB}(\boldsymbol{r})$的傅里叶变换。考虑到这样的定义，怎样计算交叉响应系数 α_k^{AB} 和 α_k^{BA} 就很明显了：它们分别对应着描述在距离 A 或 B 单体 $\boldsymbol{r}$ 处发现 B 或 A 单体的概率的成对分布函数 $g_{AB}(\boldsymbol{r})$和 $g_{BA}(\boldsymbol{r})$的傅里叶变换。实际上，两者等同

$$g_{AB}(\boldsymbol{r})=g_{BA}(\boldsymbol{r}) \tag{A. 113}$$

这里我们不进行详细计算。它很直接地引出式(A. 114)

$$\frac{1}{2}[N_{AB}S_D(R_0 q)-\phi N_A S_D(R_A q)-(1-\phi)N_B S_D(R_B q)]=\frac{kT}{v_c}\alpha_{k=q}^{AB} \tag{A. 114}$$

其中

$$N_{AB}=N_A+N_B,R_0^2=R_A^2+R_B^2 \tag{A. 115}$$

将式(A. 111)～(A. 114)分别引入到式(A. 98)和式(A. 109)中，同时应用式(A. 104)，我们得到在 4. 3 和 4. 4. 2 节中给出的 RPA 散射函数。

为了完整性，我们在这节的最后推导式(A. 90)，

$$S_c(\boldsymbol{q})=\frac{\langle|\phi_{k=q}|^2\rangle}{v_c}$$

我们从式(A. 14)开始，

$$C(\boldsymbol{q})=\int_v \exp(-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r})(c_m(\boldsymbol{r})-\langle c_m\rangle)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

上式将散射振幅 $C(\boldsymbol{q})$与 A 单体的密度分布 $c_m(\boldsymbol{r})$相关联。高分子共混物中的密

度涨落可以描述成波矢为 $\boldsymbol{k}$、振幅为 c_k 的波的叠加：

$$c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}) - \langle c_{\mathrm{m}} \rangle = v^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}) \tag{A.116}$$

其中

$$c_{\boldsymbol{k}=0} = 0$$

如果我们在一个边长为 L 的等边箱子中选择周期性的边界条件，那么求和将包括波矢

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \tag{A.117}$$

这里 n_i 是整数。波矢在 $\boldsymbol{k}$-空间的密度由下式给出

$$L^3/(2\pi)^3 = v/(2\pi)^3 \tag{A.118}$$

因为 $c_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$是一个实函数，我们有

$$c_{\boldsymbol{k}} = c_{-\boldsymbol{k}}^{*} \tag{A.119}$$

散射强度正比于散射振幅的平方的平均：

$$\langle | C(\boldsymbol{q}) |^2 \rangle = \frac{1}{v} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \langle c_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}'}^{*} \rangle \iint_{v\,v} \exp[-i(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}] \exp[i(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{r}'] \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \tag{A.120}$$

除了 $\boldsymbol{k}'=-\boldsymbol{k}$ 时，不同波矢的波统计上是独立的，也就是说，

$$\langle c_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}'}^{*} \rangle = \langle | c_{\boldsymbol{k}} |^2 \rangle \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} + \langle c_{\boldsymbol{k}}^2 \rangle \delta_{\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}'} \tag{A.121}$$

因为 $c_{\boldsymbol{k}}^2$ 包含一个无规相，所以式(A. 121)右边第二项等于零：

$$\langle c_{\boldsymbol{k}}^2 \rangle = 0 \tag{A.122}$$

我们应用 δ 函数的傅里叶表达并且写下：

$$\iint_{v\,v} \exp[-i(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r})'] \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' = v\int_{v} \exp(-i\boldsymbol{q}\Delta\boldsymbol{r})\mathrm{d}\Delta\boldsymbol{r} = v(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}) \tag{A.123}$$

这就将式(A. 120)变为

$$\langle | C(\boldsymbol{q}) |^2 \rangle = \sum_{\boldsymbol{k}} \langle | c_{\boldsymbol{k}} |^2 \rangle (2\pi)^3 \delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}) \tag{A.124}$$

散射实验并不探测式(A. 117)所描述的独立的 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 值而是对有限的区间 $\Delta\boldsymbol{q}^3$ 积分。因此，应用式(A. 118)，我们得到

$$\langle | C(\boldsymbol{q}) |^2 \rangle = v \langle | c_{\boldsymbol{k}=\boldsymbol{q}} |^2 \rangle \tag{A.125}$$

现在，我们引进由式(4. 79)定义的格子模型的散射函数：

$$S_c(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_c}\langle | C(\boldsymbol{q}) |^2 \rangle = v_c \langle | c_{k=q} |^2 \rangle \tag{A.126}$$

用 A 链的体积分数的涨落代替单体密度的涨落，应用

$$\delta\phi = v_c \delta c_m \tag{A.127}$$

式(A. 127)意味着

$$\langle | \phi_k |^2 \rangle = v_c^2 \langle | c_k |^2 \rangle \tag{A.128}$$

最终导致

$$S_c(\boldsymbol{q}) = \frac{\langle | \phi_{k=q} |^2 \rangle}{v_c}$$

上式就是我们要推导的关系式。

A.4.2 两相层状体系

各向同性的半结晶高分子样品实质上是一个紧密堆积的各向同性分布的平行片晶的堆砌。如果堆砌在平行和垂直于片晶表面的方向延伸的尺度远大于相邻片晶之间的距离，那么样品的散射行为可能与沿片晶表面法线方向的电子密度分布 $c_e(z)$ 相关联。片晶法线方向的轨迹将依次通过密度为 $c_{e,a}$ 的无定形区和核心密度为 $c_{e,c}$ 的晶区。平均密度 $\langle c_e \rangle$ 位于这两个极值之间。

我们应用式(A. 59)计算单位体积的散射截面并且首先考虑一组具有相同取向的堆砌。如果我们选取表面法线方向与 z 轴平行，那么电子密度分布只依赖于 z，所以有

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = r_e^2 \int_{x,y,z} \exp[-i(q_x x + q_y y + q_z z)](\langle c_e(z)c_e(0) \rangle - \langle c_e \rangle^2)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{A.129}$$

通过对 x 和 y 的积分计算，我们得到

$$\Sigma(\boldsymbol{q}) = r_e^2 (2\pi)^2 \delta(q_x)\delta(q_y) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-iq_z)K(z)\mathrm{d}z \tag{A.130}$$

其中 $K(z)$ 表示**一维电子密度相关函数(one-dimensional electron density correlation function)**

$$K(z) = \langle (c_e(z) - \langle c_e \rangle)(c_e(0) - \langle c_e \rangle) \rangle = \langle c_e(z)c_e(0) \rangle - \langle c_e \rangle^2 \tag{A.131}$$

熔体结晶的样品中各向同性的片晶堆砌的散射是通过计算式(A. 130)的各方向的平均求出的，也就是说，通过将 $\pm q_z$ 处的强度均匀分配到相同半径的球面上得到。所得到的各向同性的强度分布 $\Sigma(q)$ 由式(A. 132)给出

$$\Sigma(q) = \frac{2}{4\pi q^2} r_e^2 (2\pi)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-iqz) K(z) dz \qquad (A.132)$$

反向的傅里叶关系是

$$K(z) = \frac{1}{2r_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iqz) 4\pi q^2 \Sigma(q) dq = \frac{1}{r_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \cos(qz) 4\pi q^2 \Sigma(q) dq \qquad (A.133)$$

如果 $\Sigma(q)$是已知的，式(A.133)可以确定 $K(z)$。

$K(z)$具有特征的形状，这使我们可以直接读出堆砌结构的主要参数。为了解释这个过程，我们首先建立严格周期性的两相体系的 $K(z)$的形状，然后进一步考虑引入对体系的逐步扰动带来的变化。图 A.2 给出了一个图示并且概括了所有的步骤。

像(a)的左部分所示，周期结构给出一个电子密度分布 $c_e(z)$。它可以描述成详细地说明**长周期(long period)**d_{ac}、晶层厚度 d_c 和电子密度差 $c_{e,c}-c_{e,a}$。这个例子中的结晶度 $\phi_c=d_c/d_{ac}$是小于 50%的。我们首先计算一个特殊的相关函数，记为 $K_a(z)$，定义为

$$K_a(z) = \langle [c_e(z) - c_{e,a}][c_e(0) - c_{e,a}] \rangle \qquad (A.134)$$

当应用 K_a 时，所有的电子密度都与无定形区的电子密度有关。因为整体的平均和一个堆砌内所有点 z'的平均是等价的。$K_a(z)$可以通过计算下面的积分获得

$$K_a(z) = \frac{1}{\Delta} \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} [c_e(z') - c_{e,a}][c_e(z+z') - c_{e,a}] dz' \qquad (A.135)$$

积分范围 Δ 必须足够大。$c_e(z)$和 $c_e(z+z')$是平方分布函数，只有当两个晶区重叠时，它们才会对积分有贡献。因此，$K_a(z)$正比于重叠区域的长度，并且由式(A.136)给出

$$K_a(z) = \begin{cases} (c_{e,c} - c_{e,a})^2 (d_c - z)/d_{ac} & \text{如果 } |z| < d_c \\ 0 & \text{如果 } d_c < |z| < d_{ac} - d_c \end{cases} \qquad (A.136)$$

并且因为周期性，有

$$K_a(z + d_{ac}) = K_a(z) \qquad (A.137)$$

因为已经确定了 K_a，我们可以通过下式得到 $K(z)$

$$K(z) = K_a(z) - (\langle c_e \rangle - c_{e,a})^2 \qquad (A.138)$$

结果在(a)的右侧给出。我们发现一系列中心位于 $z=0, d_{ac}, 2d_{ac}$等的三角形，它们反映在一个片晶内、在紧相邻及次相邻的片晶之间的相关性。中心位于原点的**自相关三角形(self-correlation triangle)**具有一些特征的性质。它在 $z=0$ 处的值，记为 Q，是

$$K(z=0) = Q = \phi_c(1-\phi_c)(c_{e,c} - c_{e,a})^2 \qquad (A.139)$$

斜率 $\mathrm{d}K/\mathrm{d}z$ 是

$$\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}z}=\frac{\mathrm{d}K_\mathrm{a}}{\mathrm{d}z}=-\frac{O_\mathrm{ac}}{2}(c_\mathrm{e,c}-c_\mathrm{e,a})^2 \tag{A.140}$$

这里，O_ac表示**特征内表面(specific internal surface)**，它由单位体积的分隔晶区与无定形区的界面面积给出。对周期性的堆砌而言它与长周期有如下关系

$$O_\mathrm{ac}=\frac{2}{d_\mathrm{ac}} \tag{A.141}$$

三角形之间水平方向的**基线(baseline)**位于

$$K=-B=-(\langle c_\mathrm{e}\rangle-c_\mathrm{e,a})^2 \tag{A.142}$$

$$=-\phi_\mathrm{c}^2(c_\mathrm{e,c}-c_\mathrm{e,a})^2 \tag{A.143}$$

$K(z)$达到基线时

$$z_1=d_\mathrm{c} \tag{A.144}$$

我们将会看到，上述这些关系的应用并非只局限于整齐的周期性体系，而是可以通过少量的修正扩展到可能具有不同晶区和无定形区厚度及弥散相区边界的真实的体系。初始体系的连续扰动导致的 $K(z)$的变化，如示意图 A.2(b)～(d)所

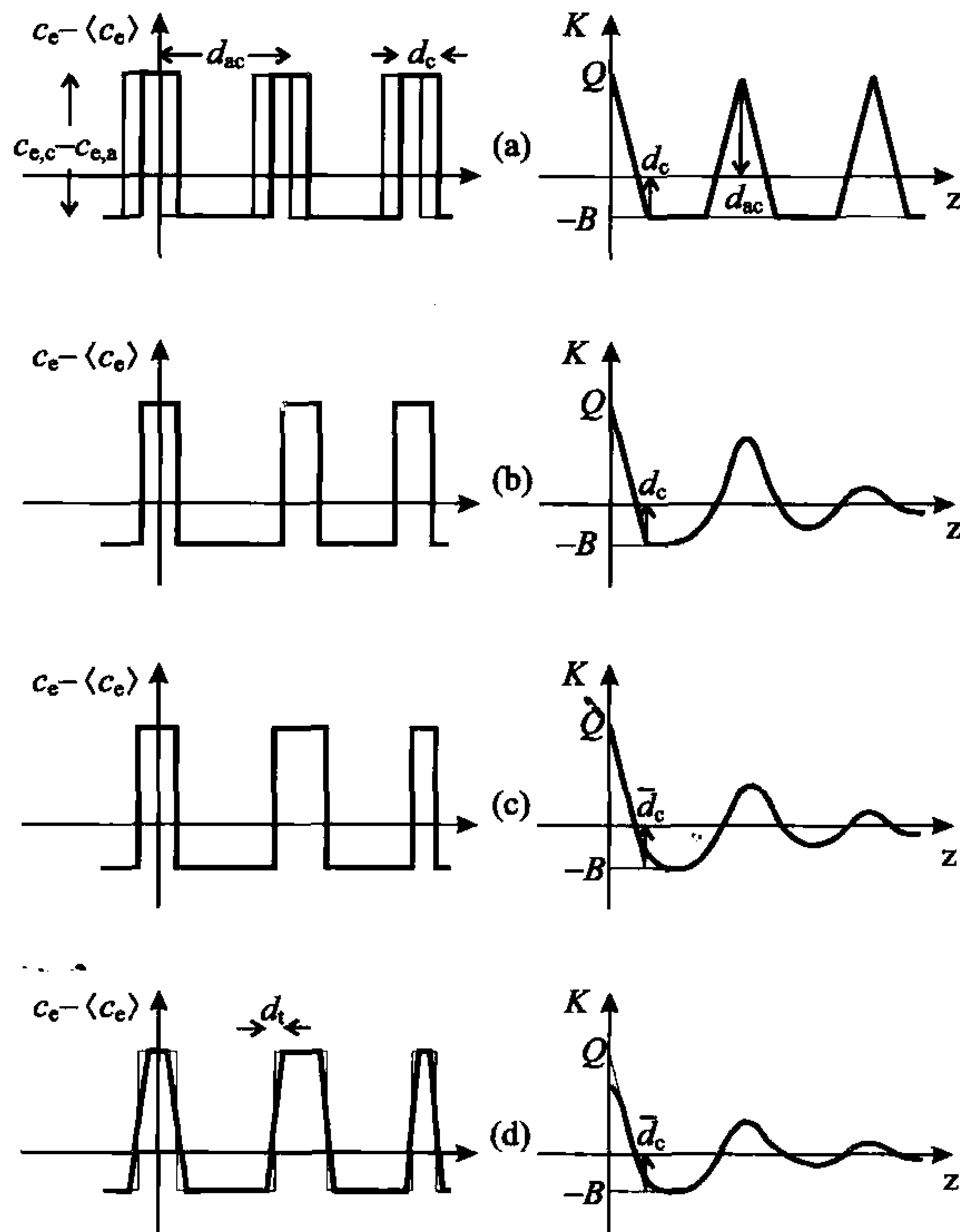


图 A.2 代表半结晶高分子的两相层状体系。电子密度分布 $c_\mathrm{e}(z)$-$\langle c_\mathrm{e}\rangle$和相应的一维相关函数 $K(z)$对应完美有序体系(a)、变化晶间距(b)、变化晶区厚度(c)和弥散界面的影响(d)

示。这一系列的所有结构具有相同的结晶度和特定内表面。

首先，正如(b)部分所示，我们引入晶间距的涨落。因为自相关部分保持不变，仅有的后果是对应于次相邻相关的峰变宽。在相邻晶体之间最可几的距离处有一个最大值，它确定了长周期。

其次，正如(c)部分所示，我们将晶体厚度的变化也加上。因为假设 ϕ_c 和 O_{ac} 不变，相关函数在原点的值 Q，初始的斜率 $dK/dz(z=0)$ 及基线坐标 B 不受影响。改变发生在接近基线的地方，那里 $K(z)$ 变得弯曲了。如果我们延长 $K(z)$ 的直线部分，它与基线相交于

$$z_1 = \frac{Q+B}{dK/dz} = \frac{\phi_c}{O_{ac}/2} \tag{A.145}$$

晶区的数均厚度 $\bar{d}_c$，由式(A.146)给出

$$\frac{O_{ac}}{2}\bar{d}_c = \phi_c \tag{A.146}$$

因此，我们有

$$z_1 = \bar{d}_c \tag{A.147}$$

最后，我们给晶区表面引入过渡层[(d)部分]。我们在引入过渡层时遵循对每一个厚度为 d_c^i 的晶体 i 而言总的电子数保持不变的条件，也就是说，

$$\int [c_e(z') - c_{e,a}]dz' = (c_{e,c} - c_{e,a})d_c^i \tag{A.148}$$

反过来应用上式，我们可以把具有弥散界面的片晶看成是厚度为 d_c^i 的具有清晰界面的片晶。如果对所有的片晶都进行这种替换，我们就回到了一个两相结构，这一结构我们称之为**对应的两相体系(corresponding two phase system)**。厚度为 d_t 的过渡层会导致相关函数的形状在原点附近 $z<d_t$ 的范围内发生变化。如果 d_t 与所有片晶厚度相比很小，那么在自相关三角形的右侧中间部分仍然存在线性区域。这使我们可以直接导出对应的两相体系的参数：线性部分延长到 $z=0$ 给出 Q，延长到基线在 $K=-B$ 给出 $\bar{d}_c$。结晶度 ϕ_c、特征内表面 O_{ac} 和电子密度差于是由下式给出

$$\phi_c = \frac{B}{B+Q} \tag{A.149}$$

$$O_{ac} = \frac{2\phi_c}{\bar{d}_c} \tag{A.150}$$

$$(c_{e,c} - c_{e,a})^2 = \frac{Q}{\phi_c(1-\phi_c)} \tag{A.151}$$

到目前为止，我们已经讨论了 $\phi_c<0.5$ 的情形。如果我们希望考察 $\phi_c>0.5$ 的体系，就必须将 ϕ_c 替换成无定形相的体积分数

$$\phi_a = 1 - \phi_c \tag{A.152}$$

以及将 $\bar{d}_c$ 替换成无定形层的数均厚度 $\bar{d}_a$。这个替换规则遵循 **Babinet 倒易原理(Babinet's reciprocity theorem)**,这一原理断言交换两相结构中的密度不改变散射函数。

上面的分析中重要的一点是需要有关基线坐标 B 的知识。对具有低或高结晶度($\phi_c<0.3$ 或 $\phi_c>0.7$)的样品,基线通常会出现。中间区域的样品是成问题的,因为这时可能观测不到基线。于是,X 射线散射实验不得不需要其他数据补充,例如密度数据。

在上面有关高分子层状体系的散射性质的讨论中,我们处理了特殊的两相体系。有些性质不是特殊的而是不依赖于它们结构的对所有两相体系都适用的。我们这里给出三个特别重要的公式。

首先,我们回到式(A.139)。应用式(A.133)有

$$Q = (c_{e,c} - c_{e,a})^2 \phi_c (1-\phi_c) = \frac{1}{r_e^2 (2\pi)^3} \int_{q=0}^{\infty} 4\pi q^2 \Sigma(q) \mathrm{d}q \tag{A.153}$$

Q 经常被称为**不变量(invariant)**,原因很明显:通过对整个倒易空间积分得到的总积分只依赖于两相的体积分数和电子密度差,所以,不随详细的结构而改变。公式(A.153)不是层状体系特有的性质,而是对所有两相体系都成立。证明这一点很简单。我们给出公式(A.59)的反傅里叶变换,将三维的电子密度相关函数表达成 $\Sigma(\boldsymbol{q})$ 的函数

$$\langle c_e(\boldsymbol{r}) c_e(0) \rangle - \langle c_e \rangle^2 = \frac{1}{r_e^2 (2\pi)^3} \int \exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) \Sigma(\boldsymbol{q}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{q} \tag{A.154}$$

并且考虑当 $r \to 0$ 时的极限

$$\langle c_e^2 \rangle - \langle c_e \rangle^2 = \frac{1}{r_e^2 (2\pi)^3} \int \Sigma(\boldsymbol{q}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{q} \tag{A.155}$$

直接的计算表明对于两相体系而言式(A.153)和(A.155)左边的部分一致。

第二,我们考虑 $\Sigma(q\to\infty)$ 的渐进特性,首先看一下层状体系。由于傅里叶变换的倒易性,$\Sigma(q\to\infty)$ 与 $K(z\to 0)$ 的极限行为相关联。因此,应用系列展开的式(A.132)、(A.139)和(A.140),我们可以写成

$$\Sigma(q \to \infty) = \frac{1}{2\pi q^2} r_e^2 (2\pi)^2 \lim_{q\to\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(qz) \left(Q - \frac{Q_{ac}}{2} (a_{e,c} - c_{e,a})^2 z \right) \mathrm{d}z \tag{A.156}$$

为了导出渐进性质,我们应用下面的只对小 z 值有效的 K 的特殊表达式:

$$Q - \frac{O_{ac}}{2} (c_{e,c} - c_{e,a})^2 z \approx Q \exp\left(- \frac{O_{ac} (c_{e,c} - c_{e,a})^2}{2Q} \right) z \tag{A.157}$$

根据式(A. 157)，积分可以被计算出来

$$\Sigma(q\to\infty)=\frac{2\pi r_{\mathrm{e}}^2}{q^2}\lim_{q\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\cos(qz)Q\exp\left(-\frac{O_{\mathrm{ac}}(c_{\mathrm{e,c}}-c_{\mathrm{e,a}})^2 z}{2Q}\right)\mathrm{d}z \quad (\mathrm{A.\ 158})$$

式(A. 158)给出

$$\Sigma(q\to\infty)=\frac{2\pi r_{\mathrm{e}}^2}{q^4}O_{\mathrm{ac}}(c_{\mathrm{e,c}}-c_{\mathrm{e,a}})^2 \quad (\mathrm{A.\ 159})$$

或者，用一个经常使用的形式

$$\Sigma(q\to\infty)=r_{\mathrm{e}}^2\frac{P}{(q/2\pi)^4},P=\frac{O_{\mathrm{ac}}\Delta c_{\mathrm{e}}^2}{8\pi^3} \quad (\mathrm{A.\ 160})$$

式(A. 160)就是著名的 Porod 定理(Porod's law)，其中 P 为 Porod 系数(Porod coefficient)。它通常对任意两相体系都有效。确实，渐进定律 $\Sigma(q)\propto 1/q^4$ 是具有清晰界面的两相体系的特征。根据公式(A. 159)，渐进行为只依赖单位体积的界面面积，再乘上密度差的平方。

第三个有趣的参数 l_{c}，由 Q 和 Q_{ac}以它们出现在式(A. 157)的指数中同样的组合方式决定：

$$l_{\mathrm{c}}=\frac{2Q}{O_{\mathrm{ac}}(c_{\mathrm{e,c}}-c_{\mathrm{e,a}})^2}=\frac{2\phi_{\mathrm{c}}(1-\phi_{\mathrm{c}})}{O_{\mathrm{ac}}} \quad (\mathrm{A.\ 161})$$

l_{c} 表征两相结构的长度尺度。式(A. 161)是式(A. 146)的普遍形式。(A. 146)中涉及的 $\bar{d}_{\mathrm{c}}$ 也是一个特征长度。l_{c} 测定具有一个优点：因为电子密度差被消掉了，所以不需要进行强度的绝对单位测量。

进一步阅读

L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley & Sons, 1969

B. J. Berne, R. Pecora: *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, 1976

B. Chu: *Laser Light Scattering*, Academic Press, 1991

O. Glatter, O. Kratky: *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, 1982

A. Guinier: *X-Ray Diffraction in Crystals*, *Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, W. H. Freeman & Co, 1963

J. S. Higgins, H. C. Benoit: *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, 1994

S. W. Lovesey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter Vol. 1*, *Nuclear Scattering*, Clarendon Press, 1984

R. J. Roe: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, 2000

附录B　符号集(略)

附录C　参考书籍

教材

F. W. Billmeyer: *Textbook on Polymer Science*, John Wiley & Sons, 1984

R. H. Boyd, P. J. Phillips: *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge University Press, 1993

M. M. Coleman, P. P. Painter: *Fundamentals of Polymer Science*, Technomic Publishing Co, 1997

J. M. G. Cowie: *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, International Textbook Co, 1973

U. Eisele: *Introduction to Polymer Physics*, Springer, 1990

P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953

U. W. Gedde: *Polymer Physics*, Chapman & Hall, 1995.

A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov: *Giant Molecules*, Academic Press, 1997

P. Munk: *Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley & Sons, 1989

M. Rubinstein, R. H. Colby: *Polymer Physics*, Oxford University Press, 2003

L. H. Sperling: *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, 1992

R. S. Stein, J. Powers: *Topics in Polymer Physics*, Imperial College Press, 2006

综合性覆盖广泛的书

G. Allen (Ed.): *Comprehensive Polymer Science Vol.* 1, *Polymer Characterization*, Pergamon Press, 1989

G. Allen (Ed.): *Comprehensive Polymer Science Vol.* 2, *Polymer Properties*, Pergamon Press, 1989

R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, E. L. Thomas (Eds.): *Materials Science and Technology Vol.* 12, *Structure and Properties of Polymers*, VCH Publishers, 1993

H. F. Mark (Ed.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vols. 1-17, John Wiley & Sons, 1985-89

J. E. Mark, A. Eisenberg W. W. Graessley, L. Mandelkern, J. L. Koenig: *Physical Properties of Polymers*, Am. Chem. Soc., 1984

J. C. Salamone: *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC press, 1996

J. M. Schultz (Ed.): *Treatise on Materials Science and Technology Vol.* 10, *Properties of Solid Polymeric Materials*, Academic Press, 1977

偏重理论的书

H. Baur: *Thermophysics of Polymers*, Springer, 1999

R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager: *Dynamics of Polymeric Liquids Vol. 1 Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, 1977

R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager: *Dynamics of Polymeric Liquids Vol. 2 Kinetic Theory*, John Wiley & Sons, 1977

J. des Cloizeaux, G. Jannink: *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*, Oxford Science Publishers, 1990

M. Doi, S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, 1986

P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, John Wiley & Sons, 1969

G. H. Frederickson: *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*, Oxford University Press, 2006

K. F. Freed: *Renormalization Group Theory of Macromolecules*, John Wiley & Sons, 1987

P.-G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979

A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov: *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press, 1994

R. G. Larson: *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths, 1988

W. L. Mattice, U. W. Suter: *Conformational Theory of Large Molecules - The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems*, John Wiley & Sons, 1994

特别专题

J. F. Agassant, P. Avenas, J. P. Sergent, P. J. Carreau: *Polymer Processing*, Hanser, 1991

E. H. Andrews, P. E. Reed, J. G. Williams, C. B. Bucknall: *Advances in Polymer Science Vol. 27, Failure in Polymers*, Springer, 1978

D. C. Bassett: *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, 1981

A. W. Birley, B. Haworth, J. Batchelor: *Physics of Plastics*, Hanser, 1992

A. Blythe, D. Bloor: *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, 2005

W. Brostow, R. Corneliussen: *Failure of Plastics*, Oxford University Press, 1989

R. M. Christensen: *Mechanics of Composite Materials*, John Wiley & Sons, 1979

H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina: *Polyelectrolytes*, Hanser, 1994

E. J. Donth: *The Glass Transition*, Springer, 2001

J. Ferguson, Z. Kembowski: *Applied Fluid Rheology*, Elsevier, 1991

J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1970

H. Janeschitz-Kriegl: *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer, 1983

H. H. Kausch: *Polymer Fracture*, Springer, 1978

H. H. Kausch (Ed.): *Advances in Polymer Science Vols. 91/91, Crazing in Polymers*, Springer, 1990

A. J. Kinloch, R. J. Young: *Fracture Behaviour of Polymers*, Applied Science Publishers, 1983

S. Matsuoka: *Relaxation Phenomena in Polymers*, Hanser, 1992

N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons, 1967

N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall: *Principles of Polymer Engineering*, Oxford University Press, 1997

D. J. Meier (Ed.): *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, Gordon and Breach, 1978

T. Q. Nguyen, H. H. Krausch (Eds.): *Flexible Polymer Chains in Elongational Flow*, Springer, 1999

L. E. Nielsen: *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, 1977

L. E. Nielsen: *Mechanical Properties of Polymers and Composites* Vols. 1/2, Marcel Dekker, 1974

D. R. Paul, S. Newman (Eds.): *Polymer Blends* Vols. 1/2, Academic Press, 1978

T. Skotheim, J. Reynolds: *Conjugated Polymers*, CRC Press, 2006

H. Tadokoro: *Structure of Crystalline Polymers*, John Wiley & Sons, 1979

L. R. G. Treloar: *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, 1975

I. M. Ward: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, 1971

I. M. Ward: *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Applied Science Publishers, 1975

I. M. Ward (Ed.): *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Chapman & Hall, 1997

A. E. Woodward: *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser, 1989

J. G. Williams: *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwood Publishers, 1984

B. Wunderlich: *Macromolecular Physics Vol. 1 Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, 1973

B. Wunderlich: *Macromolecular Physics Vol. 2 Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, 1976

B. Wunderlich: *Macromolecular Physics Vol. 3 Crystal Melting*, Academic Press, 1980

偏重方法的书

L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley & Sons, 1969

B. J. Berne, R. Pecora: *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, 1976

D. I. Bower, W. F. Maddams: *The Vibratonal Spectroscopy of Polymers*, Cambridge University Press, 1989

P. Cebe, B. S. Hsiao, D. J. Lohse: *Scattering from Polymers. Characterization by X-rays, Neutrons and Light*, ACS Symposium Series 739, 2000

B. Chu: *Laser Light Scattering*, Academic Press, 1991

O. Glatter, O. Kratky: *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, 1982

J. S. Higgins, H. C. Benot: *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, 1994

L. Marton, C. Marton (Ed.): *Methods of Experimental Physics Vol. 16, Polymers Part A: Molecular Structure and Dynamics*, Academic Press, 1980

L. Marton, C. Marton (Ed.): *Methods of Experimental Physics Vol. 16, Polymers Part B: Crystal Structure and Morphology*, Academic Press, 1980

L. Marton, C. Marton (Ed.): *Methods of Experimental Physics Vol. 16, Polymers Part C: Physical Properties*, Academic Press, 1980

V. J. McBrierty, K. J. Packer: *Cambridge Solid State Science Series, Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*, Cambridge University Press, 1993

P. C. Painter, M. M. Coleman, J. L. Koenig: *The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, 1982

R. J. Roe: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, 2000

A. C. Roulin-Moloney (Ed.): *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*, Elsevier, 1989

K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, 1994

H. W. Siesler, K. Holland-Moritz: *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, 1980
S. J. Spells (Ed.): *Characterization of Solid Polymers*, Chapman & Hall, 1994
B. K. Vainshtein: *Diffraction of X-Rays by Chain Molecules*, Elsevier, 1966
B. Wunderlich: *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, 2005

进展报告

D. C. Bassett (Ed.): *Developments in Crystalline Polymers* Vol. 1, Applied Science Publishers, 1982
D. C. Bassett (Ed.): *Developments in Crystalline Polymers* Vol. 2, Elsevier, 1988
I. Goodman: *Developments in Block Copolymers* Vol. 1, Applied Science Publishers, 1982
I. Goodman: *Developments in Block Copolymers* Vol. 2, Applied Science Publishers, 1985
L. A. Kleintjens, P. J. Leemstra: *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, Elsevier, 1886
R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, S. Inoue (Eds.): *Current Topics in Polymer Science* Vol. 2, Hanser, 1987
I. M. Ward (Ed.): *Developments in Oriented Polymers* Vol. 1, Applied Science Publishers, 1982
I. M. Ward (Ed.): *Development in Oriented Polymers* Vol. 2, Elsevier, 1987

手册和数据库

J. Brandrup, E. H. Immergut: *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 2005
D. W. Van Krevelen: *Properties of Polymers*, Elsevier, 1972
L. A. Utracki (Ed.): *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, 2003

参考文献

[1] P. J. Flory. Statistical Mechanics of Chain Molecules, page 40. Wiley Interscience, 1969.

[2] J. Des Cloiseaux and G. Jannink. Polymers in Solution, page 650. Oxford Science, 1990.

[3] Y. Miyaki, Y. Einaga, and H. Fujita. Macromolecules, 11:1180, 1978.

[4] R. Kirste, W. A. Kruse, and K. Ibel. Polymer, 16:120, 1975.

[5] M. Wintermantel, M. Antonietti, and M. Schmidt. J. Appl. Polym. Sci., 52:91, 1993.

[6] B. Farnoux. Ann. Fr. Phys., 1:73, 1976.

[7] B. Farnoux, F. Bou, J. P. Cotton, M. Daoud, G. Jannink, M. Nierlich, and P. G. de Gennes. J. Physique, 39:77, 1978.

[8] W. Gawrisch, M. G. Brereton, and E. W. Fischer. Polymer Bulletin, 4:687, 1981.

[9] I. Noda, N. Kato, T. Kitano, and M. Nagesowa. Macromolecules, 14:668, 1981.

[10] J. P. Cotton. J. Physique Lett., 41:L-231, 1980.

[11] M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier. Makromolekulare Chemie, page 238. Birkhaeuser, 1993.

[12] T. Koch, G. R. Strobl, and B. Stühn. Macromolecules, 25:6258, 1992.

[13] F. Hamada, S. Kinugasa, H. Hayashi, and A. Nakajima. Macromolecules, 18:2290, 1985.

[14] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, and P. G. de Gennes. Macromolecules, 8:804, 1975.

[15] N. Volk, D. Vollmer, M. Schmidt, W. Oppermann, and K. Huber. In M. Schmidt, editor, Polyelectrolytes with defined molecular architecture II, page 37. Springer, 2004.

[16] M. Nierlich, C. E. Williams, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo, and P. G. de Gennes. J. Phys., 40:701, 1979.

[17] S. Förster and M. Schmidt. Advances in Polymer Science, 120:51, 1995.

[18] L. Wang and V. A. Bloomfield. Macromolecules, 23:804, 1990.

[19] R. J. Roe and W. C. Zin. Macromolecules, 13:1221, 1980.

[20] T. Hashimoto, M. Itakura, and H. Hasegawa. J. Chem. Phys., 85:6118, 1986.

[21] G. R. Strobl, J. T. Bendler, R. P. Kambour, and A. R. Shultz. Macromolecules, 19:2683, 1986.

[22] D. Schwahn, S. Janssen, and T. Springer. J. Chem. Phys., 97:8775, 1992.

[23] T. Hashimoto, J. Kumaki, and H. Kawai. Macromolecules, 16:641, 1983.

[24] T. Koch and G. R. Strobl. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 28:343, 1990.

[25] A. Sariban and K. Binder. Macromolecules, 21:711, 1988.

[26] C. C. Han, B. J. Bauer, J. C. Clark, Y. Muroga, Y. Matsushita, M. Okada, T. Qui, T. Chang, and I. C. Sanchez. Polymer, 29:2002, 1988.

[27] G. R. Strobl. Macromolecules, 18:558, 1985.

[28] M. Takenaka and T. Hashimoto. J. Chem. Phys., 96:6177, 1992.

[29] F. S. Bates and G. H. Frederickson. Ann. Rev. Phys. Chem., 41:525, 1990.

[30] T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai. Macromolecules, 13:1237, 1980.

[31] A. Lehmann. Diplomarbeit, Physikalisches Institut, Universitaet Freiburg, 1989.

[32] B. Stühn, R. Mutter, and T. Albrecht. Europhys. Lett., 18:427, 1992.

[33] M. Schwab and B. Stühn. Phys. Rev. Lett., 76:924, 1996.
[34] R. Eppe, E. W. Fischer, and H. A. Stuart. J. Polym. Sci., 34:721, 1959.
[35] B. Kanig. Progr. Colloid Polym. Sci., 57:176, 1975.
[36] A. S. Vaughan and D. C. Bassett. Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, page 415. Pergamon Press, 1989.
[37] G. H. Michler. Kunststoff-Mikromechanik, page 187. Hanser, 1992.
[38] S. Magonov and Y. Godovsky. American Laboratory, 31:52, 1999.
[39] C. W. Bunn. Trans. Farad. Soc., 35:482, 1939.
[40] M. Kimmig, G. Strobl, and B. Stuehn. Macromolecules, 27:2481, 1994.
[41] T. Albrecht and G. R. Strobl. Macromolecules, 28:5827, 1995.
[42] T. Albrecht. Dissertation, Universitaet Freiburg, 1994.
[43] R. Mutter, W. Stille, and G. Strobl. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 31:99, 1993.
[44] C. Hertlein, K. Saalwaechter, and G. Strobl. Polymer, 47:7216, 2006.
[45] G. S. Ross and L. J. Frolen. Methods of Experimental Physics, Vol. 16B, page 363. Academic Press, 1980.
[46] Y. G. Lei, C. M. Chan, J. X. Li, K. M. Ng, Y. Wang, Y. Jiang, and L. Lin. Macromolecules, 35:6751, 2002.
[47] M. Massa and K. Dalnoki-Veress. Phys. Rev. Lett., 92:255509, 2004.
[48] Y. G. Lei, C. M. Chan, Y. Wang, K. M. Ng, Y. Jiang, and L. Lin. Polymer, 44:4673, 2003.
[49] J. K. Hobbs. Chinese J. Polym. Sci., 21:135, 2003.
[50] P. Kohn. Diplomarbeit. Physikalisches Institut, Universitaet Freiburg, 2004.
[51] A. Haefele, B. Heck, T. Kawai, P. Kohn, and G. Strobl. Eur. Phys. J.-E, 16:207, 2005.
[52] G. Hauser, J. Schmidtke, and G. Strobl. Macromolecules, 31:6250, 1998.
[53] B. Heck, S. Siegenführ, and G. Strobl. Polymer, to be published, 2007.
[54] B. Heck, T. Hugel, M. Iijima, E. Sadiku, and G. Strobl. New J. Physics, 1:17.1, 1999.
[55] C. Fougnies, M. Dosiére, M. H. J. Koch, and J. Roovers. Macromolecules, 18:6266, 1998.
[56] T. Hippler, S. Jiang, and G. Strobl. Macromolecules, 38:9396, 2005.
[57] T. Y. Cho, W. Stille, and G. Strobl. Colloid Polym. Sci., to be published, 2007.
[58] G. R. Strobl, T. Engelke, H. Meier, and G. Urban. Colloid Polym. Sci., 260:394, 1982.
[59] G. R. Strobl, M. J. Schneider, and I. G. Voigt-Martin. J. Polym. Sci., 18:1361, 1980.
[60] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spieß. Macromolecules, 24:5288, 1991.
[61] T. Albrecht, S. Armbruster, S. Keller, and G. Strobl. Macromolecules, 34:8456, 2001.
[62] G. Kumaraswamy, A. M. Issaian, and J. A. Kornfield. Macromolecules, 32:7537, 1999.
[63] H. Janeschitz-Kriegl. Macromolecules, 39:4448, 2006.
[64] J. K. Hobbs, A. D. L. Humphris, and M. J. Miles. Macromolecules, 34:5508, 2001.
[65] J. Petermann and H. Gleiter. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 15:649, 1977.
[66] J. Petermann, M. Miles, and H. Gleiter. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17:55, 1979.
[67] H. Seiberle, W. Stille, and G. Strobl. Macromolecules, 23:2008, 1990.
[68] J. Heijboer. Kolloid Z., 148:36, 1956.
[69] J. Heijboer. In Molecular Basis of Transitions and Relaxations (Midland Macromolecular Monographs, Vol. 4), page 75. Gordon & Breach, 1978.

[70] F. R. Schwarzl. Polymermechanik. Springer, 1990.
[71] G. C. Berry and T. G. Fox. Adv. Polym. Sci., 5:261, 1968.
[72] M. Abdel-Goad, W. Pyckhout-Hintzen, S. Kahle, J. Allgaier, D. Richter, and L. J. Fetters. Macromolecules, 37:8135, 2004.
[73] E. Castiff and T. S. Tobolsky. J. Colloid Sci., 10:375, 1955.
[74] S. Onogi, T. Masuda, and K. Kitagawa. Macromolecules, 3:109, 1970.
[75] D. J. Plazek, X. D. Zheng, and K. L. Ngai. Macromolecules, 25:4920, 1992.
[76] Y. Ishida, M. Matsuo, and K. Yamafuji. Kolloid Z., 180:108, 1962.
[77] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, page 305. Wiley & Sons, 1967.
[78] D. Boese and F. Kremer. Macromolecules, 23:829, 1990.
[79] A. J. Kovacs. Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3:394, 1966.
[80] M. Heckmeier. Diplomarbeit, Physikalisches Institut, Universit at Freiburg, 1995.
[81] H. A. Flocke. Kolloid Z. U. Z. Polym., 180:118, 1962.
[82] K. Schmieder and K. Wolf. Kolloid Z., 134:149, 1953.
[83] B. Holzer and G. R. Strobl. Acta Polym., 47:40, 1996.
[84] H. Meier. Diplomarbeit, Institut fuer Physikalische Chemie, Universitaet Mainz, 1981.
[85] H. W. Spiess. Colloid Polym. Sci., 261:193, 1983.
[86] R. H. Friend and N. C. Greenham. In T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, editors, Handbook of Conducting Polymers, page 830. Marcel Dekker, 1998.
[87] J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, T. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J. L. Bredas, C. W. Spangler, and K. Muellen. Chem. Phys. Lett., 247:425, 1995.
[88] H. Baessler. In R. Richert and A. Blumen, editors, Disorder Effects on Relaxational Processes, page 485. Springer, 1994.
[89] K. Pakbaz, C. H. Lee, A. J. Heeger, T. W. Hagler, and D. McBranch. Synth. Met., 64:295, 1994.
[90] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, and A. J. Heeger. Phys. Rev. B, 49:2396, 1994.
[91] R. H. Friend and N. C. Greenham. In T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, editors, Handbook of Conducting Polymers, page 824. Marcel Dekker, 1998.
[92] A. R. Brown, K. Pichler, N. C. Greenham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes. Chem. Phys. Lett., 210:61, 1993.
[93] R. H. Friend and N. C. Greenham. In T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, editors, Handbook of Conducting Polymers, page 835. Marcel Dekker, 1998.
[94] M. J. Winokur. In T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, editors, Handbook of Conducting Polymers, page 714. Marcel Dekker, 1998.
[95] H. Kaneko and T. Ishiguro. Synth. Met., 65:141, 1994.
[96] R. Menon, C. O. Yoo, D. Moses, and A. J. Heeger. In T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, editors, Handbook of Conducting Polymers, page 66. Marcel Dekker, 1998.
[97] H. Naarmann. In H. Schaumburg, editor, Polymere, page 423. Teubner, 1997.
[98] R. Menon, C. O. Yoo, D. Moses, and A. J. Heeger. In T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, editors, Handbook of Conducting Polymers, page 55. Marcel Dekker, 1998.
[99] A. J. Epstein, H. Rommelmann, M. A. Druy, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid. Solid State

Comm. , 38:683, 1981.

[100] J. Joo, G. Oblakowski, G. Du, J. P. Pouget, E. J. Oh, J. M. Wiesinger, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and J. Epstein, A. Phys. Rev. B, 49:2977, 1994.

[101] U. Eisele. Introduction to Polymer Physics. Springer, 1990.

[102] D. Richter, B. Farago, L. J. Fetters, J. S. Huang, B. Ewen, and C. Lartigue. Phys. Rev. Lett. , 64:1389, 1990.

[103] J. Klein. Nature, 271:143, 1978.

[104] T. Koch. Dissertation, Universitaet Freiburg, 1991.

[105] P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry, page 311. Cornell University Press, 1953.

[106] M. Drifford and J. P. Dalbietz. Biophysics, 24:1501, 1985.

[107] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, and D. Stscherbina. Polyelectrolytes, page 5. Carl Hanser, 1994.

[108] J. Cohen, Z. Priel, and Y. Rabin. J. Chem. Phys. , 88:7111, 1988.

[109] L. R. G. Treloar. The Physics of Rubber Elasticity. Clarendon Press, 1975.

[110] J. Meissner. Kunststoffe, 61:576, 1971.

[111] J. J. Burke and V. Weiss. Characterisation of Materials in Research. Syracuse University Press, 1975.

[112] R. L. Anthony, R. H. Caston, and E. Guth. J. Phys. Chem. , 46:826, 1942.

[113] R. S. Rivlin and D. W. Saunders. Phil. Trans. R. Soc. , A243:251, 1951.

[114] J. R. Schaefgen and P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc. , 72:689, 1950.

[115] U. P. Schroeder and W. Oppermann. In J. P. Cohen Addad, editor, Physical properties of polymeric gels, page 34. Wiley, 1996.

[116] H. M. Laun. Rheol. Acta, 21:464, 1982.

[117] J. Meissner. J. Appl. Polym. Sci. , 16:2877, 1972.

[118] H. M. Laun and H. Muenstedt. Rheol. Acta, 15:517, 1976.

[119] H. Muenstedt and H. M. Laun. Rheol. Acta, 20:211, 1981.

[120] T. Matsumoto and D. C. Bogue. J. Polym. Sci. , Polym. Phys. Ed. , 15:1663, 1977.

[121] C. Wales in H. Janeschitz-Kriegl. Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, page 115. Springer, 1983.

[122] R. Morbitzer in U. Eisele. Introduction to Polymer Physics, page 104. Springer, 1990.

[123] W. Retting. Rheol. Acta, 8:259, 1969.

[124] K. Hong, A. Rastogi, and G. Strobl. Macromolecules, 37:10165, 2004.

[125] K. Hong. Dissertation, Universitaet Freiburg, 2005.

[126] R. Hiss. Dissertation, Universitaet Freiburg, 1996.

[127] P. H. Geil and Y. Yang. Makromol. Chem. , 186:1961, 1985.

[128] I. L. Hay and A. Keller. Kolloid Z. U. Z. Polym. , 204:43, 1965.

[129] H. W. Spiess. In I. M. Ward, editor, Developments in Oriented Polymers - 1, page 47. Applied Science, 1982.

[130] E. W. Fischer, H. Goddar, and G. F. Schmidt. Makromol. Chem. , 118:144, 1968.

[131] P. J. Lemstra, R. Kirschbaum, T. Ohta, and H. Yasuda. In I. M. Ward, editor, Developments in Oriented Polymers - 2, page 39. Elsevier, 1987.

[132] M. Iguchi and H. Kyotani. Sen-i Gakkaishi, 46:471, 1990.
[133] R. P. Kambour. Macromol. Rev., 7:1, 1973.
[134] A. S. Argon and J. G. Hannoosh. Phil. Mag., 36:1195, 1977.
[135] S. S. Sternstein. In J. M. Schultz, editor, Treatise on Materials Science and Technology, volume 10, page 541. Academic Press, 1977.
[136] E. J. Kramer. Adv. Polym. Sci., 52:1, 1983.
[137] A. S. Argon and M. M. Salama. Phil. Mag., 36:1217, 1977.
[138] J. G. Williams. Polym. Engn. Sci., 17:144, 1977.
[139] W. Doell. In H. H. Kausch, editor, Polymer Fracture, page 267. Springer, 1978.
[140] G. H. Michler. Kunststoff-Mikromechanik, page 100. Carl Hanser, 1992.
[141] M. J. Doyle. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13:2429, 1975.
[142] W. Doell. In A. C. Roulin-Moloney, editor, Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites, pages 405,416. Elsevier, 1989.
[143] J. F. Fellers and B. F. Kee. J. Appl. Polym. Sci., 18:2355, 1974.